STATISTICAL MECHANICS OF CHAIN MOLECULES

PAUL J. FLORY

J. G. JACKSON—C. J. WOOD PROFESSOR OF CHEMISTRY

STANFORD UNIVERSITY

STANFORD, CALIFORNIA

INTERSCIENCE PUBLISHERS

a division of John Wiley & Sons

NEW YORK—LONDON—SYDNEY—TORONTO

1969

П. ФЛОРИ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Т. М. БИРШТЕЙН и В. А. ЗУБКОВА
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
чл.-корр. АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙНА

ПЕРЕВІРЕ
2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1971

УДК 539.19 + 541

В книге П. Флори — крупнейшего американского ученого, работающего в области физики и физической химии полимеров, дано стройное изложение статистической механики цепных молекул, являющейся основой их физического исследования. Автор излагает современную теорию геометрических, электрических и оптических свойств больших молекул и проводит рассмотрение ряда важнейших полимеров, как синтетических, так и моделирующих биологические полимеры — белки и нуклеиновые кислоты.

Книга рассчитана на физиков и физико-химиков, занимающихся молекулярной и статистической физикой, физикой полимеров и молекулярной биофизикой. Она будет полезна как научным работникам и аспирантам, так и студентам старших курсов.

Редакция литературы по физике

Инд. 2-5-3
* 55-71

П. Флори

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Редактор Н. Л. Телеснин
Художник Л. Г. Ларский. Художественный редактор Н. Ф. Некундэ.
Технический редактор Н. А. Иовлева. Корректор Л. Д. Панова

Сдано в набор 24/II 1971 г. Подписано к печати 5/X 1971 г.
Бумага № 1 60×90 1/16=13,75 бум. л., 27,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 27,59. Изд. № 2/5874. Цена 2 р. 97 к. Зак. 835

Издательство «МИР». Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

Предисловие редактора перевода

Монография профессора Флори — крупнейшего ученого в области физики и физической химии полимеров — завершает построение статистической механики макромолекул. Книга Флори не только излагает теорию в строгой и изящной математической форме, но содержит обширные приложения теории к расчетам ряда важнейших полимерных цепей. Тем самым этот труд является и очень ценным практическим руководством.

Физика полимеров, непрерывно развивавшаяся в течение полувека, отвечает сегодня на множество трудных вопросов, весьма важных для науки и техники. Это развитие связано с именами Штаудингера, впервые показавшего, что растворы полимеров — истинные, а не коллоидные, Куна, Марка и Гута, давших молекулярно-кинетическое истолкование упругости каучука, Александрова, Кобеко и Лазуркина, исследовавших релаксационные свойства блочных полимеров, и ряда других ученых.

Флори создал строгую теорию поведения макромолекул в растворе, возвел стройное здание физической химии полимеров (см. его монографию «Принципы полимерной химии», 1953, к сожалению, не переведенную на русский язык) и, как увидит читатель, сделал важнейший вклад в статистическую механику макромолекул. Именно эта область служит теоретической основой всей современной физики полимеров. Только исходя из статистической механики макромолекул можно развивать далее физику блочного состояния полимеров — изучать термодинамические и кинетические свойства сложных надмолекулярных структур, определяющие в конечном счете применение полимеров в технике. Физика полимеров освобождается от качественных, интуитивных представлений, столь часто обманывавших исследователя, и объединяется со статистической физикой, физикой твердого тела и жидкостей. Дальнейший прогресс в этой области возможен только на пути строгой науки.

С другой стороны, молекулярная биология, молекулярная биофизика, ставшие особенно актуальными разделами современного естествознания, в значительной мере опираются на статистическую механику макромолекул. Молекулярная биофизика имеет дело с биополимерами — белками и нуклеиновыми кислотами. Их теоретическое и экспериментальное исследование базируется на тех же

принципах статистической механики макромолекул, которые были сформулированы первоначально для простейших синтетических полимеров. Флори посвятил биополимерам седьмую главу своей книги.

Эта книга, несомненно, очень понадобится широкому кругу советских читателей — физиков, биофизиков и физико-химиков; она будет полезна студентам, аспирантам и научным работникам. Рассматриваемые в ней вопросы находятся на переднем крае современной науки.

Флори неоднократно отмечает преемственную связь своего труда с работами советских ученых. Он сделал ряд исправлений для русского перевода и написал для него предисловие. Написание этого труда и его издание в русском переводе отвечают задачам международного сотрудничества ученых в весьма важной и актуальной области науки.

Главы 1—6 и предисловие автора перевел В. А. Зубков; главы 7—9 и приложения перевела Т. М. Бирштейн.

М. Волькенштейн

Предисловие автора к русскому изданию

Настоящую монографию можно считать третьей книгой, посвященной рассматриваемой проблеме. «Конфигурационная статистика полимерных цепей» М. В. Волькенштейна, опубликованная в 1959 г., заложила основы для реалистического и строгого рассмотрения пространственных конфигураций цепных молекул — центрального вопроса молекулярной интерпретации поведения полимерных веществ. В результате преодоления больших трудностей в его книге были установлены важные связи с фондом знаний, накопленным при исследовании структуры и свойств малых молекул. Книга «Конформации макромолекул» Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицына, опубликованная в 1964 г., развила рассмотрение полимерных цепей с учетом молекулярного строения наиболее существенных полимеров и с введением новых теоретических методов исследования цепей с взаимозависимыми конформациями соседних связей. Эти методы были в большой степени созданы группой ученых, работавшей тогда в Ленинграде. Оба эти труда были переведены на английский язык; их доступность для ученых, не владеющих русским языком, дала дополнительный толчок исследованиям в этой области. Обе книги способствовали признанию важности проблемы. Если настоящая монография отвечает стандартам, установленным ее предшественниками, то действительно отрадно, что она будет доступна русским ученым на их родном языке. Это ответ на английские переводы двух предшествующих трудов.

Тема, которой посвящены все эти книги, представляет международный интерес, и я уверен, что все объединятся в надежде на то, что обмен результатами исследований и точками зрения будет в дальнейшем облегчен всеми доступными средствами. Я встретил с энтузиазмом предложение профессора Волькенштейна о переводе этой книги на русский язык. То, что он счел ее заслуживающей перевода, доставило мне большое удовлетворение. Мне особенно приятно, что книга будет доступной для широкого круга студентов и научных работников. Поэтому я глубоко благодарен Бирштейн, Зубкову и профессору Волькенштейну за то, что они взяли на себя этот труд.

27 апреля 1970

Пол Флори

Если моя гипотеза не есть истина, то она по крайней мере столь же нага, так как я не оснащал свою бессмыслицу греческими цитатами, подобно некоторым современным мудрецам, не прикрывал ее алгеброй и не украшал ее флюксиями.

БЕНДЖАМЕН ФРАНКЛИН, 1753

Предисловие автора

Разработка конфигурационной статистики цепных молекул необходима для правильной интерпретации и понимания их свойств. Средние размеры линейных макромолекул, естественных или синтетических, находящихся в разбавленном растворе или в аморфном состоянии в отсутствие растворителя, отражают их пространственные конфигурации. Возможность образования при химической реакции циклической структуры из ациклических цепей, очевидно, связана со статистическим относительным распределением двух концов цепи и, следовательно, зависит от их конфигурационных характеристик. Конститутивные свойства цепной молекулы, которые зависят от ее конфигурации, включают средний квадрат дипольного момента, оптическую анизотропию и спектральный дихроизм молекулы. Механические свойства полимеров или макромолекул также зависят от конфигурационных характеристик их молекулярных цепей, хотя описание этих зависимостей в явной математической форме может оказаться затруднительным. Несомненно, ясное понимание соотношений между конфигурацией и химической структурой необходимо для объяснения свойств цепных молекул, включая особые свойства, специфические для макромолекул.

Пространственные конфигурации полимерных цепей с давних пор рассматриваются с помощью гипотетических моделей; эта практика продолжается и до настоящего времени. Наиболее распространенной из этих моделей является свободно-сочлененная цепь, или цепь случайных блужданий, состоящая из связей определенной длины, без корреляции между направлениями. В. Кун еще в 1934 г. привлек внимание к соответствию между реальной полимерной цепью достаточной длины и этим математически описываемым аналогом, происхождение которого прослеживается вплоть до первых исследований излучения, начатых лордом Рэлеем полувеком ранее. Разработка теорий полимеров на основе этой гипотетической модельной цепи широко распространилась в последующие годы, и этот

факт показывает проницательность Куна в тот период, когда лишь начинали понимать преобладающую роль линейных цепных структур в естественных и в синтетических полимерных материалах.

Соответствие между реальными цепными молекулами и этой искусственной моделью встречается с определенными ограничениями, в особенности для сравнительно коротких цепей (т. е. цепей, содержащих не более нескольких сотен связей) или для жестких цепей с малой закрученностью. Появились другие гипотетические модели, среди которых нужно отметить цепь, характеризуемую постоянной кривизной и случайным направлением, которую предложили Пород и Кратки. Неизбежной ценой применения любой гипотетической модели для описания свойств реальной цепи является утрата связи с фактической химической структурой. Так, в модели свободно-сочлененной цепи связи или сегменту этой цепи необходимо приписать длину, объем, электрический момент, оптическую анизотропию и т. д. Сегмент является некоторым фиктивным образованием, принятым в этой модели. Свойства, приписываемые сегменту для достижения согласия с экспериментальными данными, и соотношения, выведенные для этой модели, как и сама модель, имеют искусственный характер и не могут быть непосредственно связаны со свойствами составляющих групп и связей реальной цепи. Таким образом, как бы хорошо эта модель ни описывала наблюдаемые свойства, проведенная с ее помощью интерпретация нереалистична. Свойства, установленные для гипотетического сегмента, не поддаются транскрипции в свойства реальных цепей. И обратно, характеристики реальной цепи, а именно ее структурная геометрия, заторможенность вращения, дипольные моменты групп, тензоры поляризуемости групп и т. д., не могут быть адекватно представлены в рамках модели гипотетического сегмента. Альтернативная гипотетическая модель, более пригодная, чем свободно-сочлененная цепь, для эмпирического воспроизведения конфигурационно зависимых свойств разнообразных реальных цепей, не обязательно приведет к лучшему решению задачи об установлении рациональной связи свойств цепных молекул с их структурой. Удовлетворяющая этим требованиям модель должна точным и определенным образом соответствовать действительным характеристикам реальной цепи, т. е. ее структуре и потенциалам, препятствующим вращениям вокруг ее связей.

Согласно принципам статистической механики, свойства цепных молекул следует вычислять путем усреднения по всем конфигурациям, получаемым при непрерывном изменении всех углов поворотов вокруг связей структуры, а также при изменении валентных углов и длин связей в возможных для рассматриваемой структуры пределах. Для длинных цепей задача становится чрезвычайно сложной. Однако она может быть значительно упрощена, если воспользоваться *поворотно-изомерной схемой*, согласно которой рассматриваются только дискретные значения каждого угла внутреннего вращения.

Число поворотных изомеров отдельной связи часто равно трем. Интегрирование по конфигурационным переменным, необходимое для вычисления конфигурационного статистического интеграла, может быть заменено суммой по дискретному набору конфигураций всей цепной молекулы. Эта модель, или схема, широко применяется для анализа конформаций малых молекул и их свойств, зависящих от конформации. Ее применение с этой целью спектроскопистами, химиками-органиками и другими исследователями, интересующимися малыми молекулами, обладающими поворотной изомерией, является универсальным.

Основа и применимость поворотно-изомерной модели были критически исследованы Волькенштейном в его монографии, опубликованной десять лет назад [1]). Он и его сотрудники были пионерами в применении этой модели к полимерным цепям. Хотя замена непрерывного интервала изменения углов внутреннего вращения реальной цепи дискретными состояниями является приближением, но вносимая при этом ошибка, несомненно, мала. С другой стороны, в этой модели учитываются характеристики реальной цепи, в частности геометрические параметры, определяющие длины связей и валентные углы. Даже влияние потенциалов внутреннего вращения может быть включено в эту модель эффективным образом, если каждому дискретному состоянию приписать подходящий статистический вес.

Принципы и понятия, позволяющие принять поворотно-изомерную модель для полимерной цепи, очень просты. Однако ее применение осложняется взаимозависимостью поворотов вокруг соседних связей цепи. Математическое рассмотрение модели Изинга для описания линейной цепочки зависящих от соседей магнитных диполей оказалось прецедентом этой ситуации. Модель Изинга применили в 1959 г. независимо Ю. Я. Готлиб, Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын и М. В. Волькенштейн в Советском Союзе, Лифсон в Израиле и Нагаи в Японии к гораздо более сложному рассмотрению второго момента конфигурации простой полимерной цепи, например для анализа среднего квадрата ее длины. Эквивалентные выражения, полученные этими авторами, являются математически строгими и асимптотически точными для цепей достаточной длины. Они ограничены лишь рамками поворотно-изомерной модели. Последующее развитие теории за последние пять лет позволило создать методы, применимые к реальным цепным молекулам любой длины, состоящим из практически любых повторяющихся структурных единиц. Эти методы могут быть также применены к сополимерным цепям, состоящим из различных структурных единиц, расположенных не регулярно. К другим величинам, которые также могут быть рас-

[1]) Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.

считаны без математических приближений, относятся радиус инерции, четвертый момент вектора, соединяющего любую пару единиц, и инварианты тензоров оптической поляризуемости, которые соответствуют экспериментальным величинам, получаемым при оптических измерениях.

Таким образом, казавшиеся непреодолимыми препятствия, обусловленные огромным числом конфигураций, принимаемых длинной полимерной цепью, разрешаются с помощью упомянутых методов без введения ограничивающих приближений. Поскольку цепи любой длины рассматриваются в рамках одной и той же модели и с помощью одних и тех же выражений, полный набор возможных молекул, от малых молекул до высших полимерных гомологов, может быть рассмотрен на одной и той же основе. Таким образом, равновесные свойства длинных цепных молекул могут быть связаны с их структурой и составом без приближений, за исключением тех, которые присущи поворотно-изомерной модели. Поэтому в таких расчетах возможное искажение реальности не превосходит то, которое возникает при анализе соответствующих свойств аналогичных низкомолекулярных соединений. Сведения, полученные при исследовании длинных цепных полимеров, могут быть непосредственно применены к низкомолекулярным гомологам и обратно.

Указанные методы новы, и до сих пор их применение имело ограниченный характер по сравнению с их потенциальными возможностями. Настоящая книга ставит своей главной целью сделать доступным логическое и последовательное описание этих методов, позволяющих оценить статистические средние для моментов распределения векторов цепи и соответствующих инвариантов, относящихся к различным равновесным физическим свойствам цепных молекул и макромолекул. Второй целью, ставшей достижимой в результате возможности оценки моментов распределения, является критическое рассмотрение характеристик самих распределений и основных связанных с ними положений. Можно надеяться, что представленный материал обеспечит и стимулирует исследования, которые приведут к более глубокому пониманию взаимосвязи свойств цепных молекул с их химической структурой.

Наиболее известные модели цепей, имеющие ограниченную применимость к реальным цепям, рассматриваются в гл. 1, где даны также основные определения и представления и приведены некоторые математические методы, применяемые в последующих главах. В гл. 2 перечислены основные экспериментальные методы оценки средних размеров полимерных цепей и их температурных коэффициентов; в этой же главе приведены таблицы, содержащие типичные данные. Основная теория и методология излагаются в гл. 3 и 4. В гл. 5 представлено применение этих методов к симметричным цепям и рассматриваются примеры, иллюстрирующие основные виды цепных молекул, относящихся к этой категории. Стереорегулярные

виниловые цепи, содержащие асимметрические центры у чередующихся атомов главной цепи, рассматриваются в гл. 6. Полипептиды и их аналоги, включая белки, составляют предмет гл. 7. Четные моменты вектора расстояния между концами цепи для различных молекул, рассматриваемые в гл. 4—7, содержат информацию, касающуюся статистического распределения этих векторов цепи. В гл. 8 рассматриваются функции, предлагаемые для описания этого распределения. Заключительная гл. 9 посвящена оптическим свойствам: рэлеевскому рассеянию, деполяризации рассеянного света, динамическому двойному лучепреломлению (и динамическому дихроизму) и эффекту Керра. Эти вопросы иллюстрируют многосторонность методов, развитых в предшествующих главах. Вспомогательный материал изложен в восьми приложениях, за которыми следует список математических обозначений и наиболее существенных символов, применяемых в тексте.

Списки основной литературы приведены в конце всех глав и приложений. Однако эти списки литературы не являются исчерпывающей библиографией. Многие важные работы опущены, что согласуется с общим характером настоящей книги, которая задумана не как исчерпывающее изложение «положения дел» по каждому затронутому здесь вопросу.

Были приложены максимальные усилия, чтобы избежать обычных и мучительных для читателя фраз вроде: «Можно показать, что...». Вывод всех выражений, за немногими исключениями, приведен в полном объеме; выводы, имеющие второстепенное значение, даны в приложениях. Предпринята попытка сочетать максимальную математическую простоту с общностью, строгостью и точностью. Если в результате этого пострадали элегантность и изощренность, мы без сожаления приносим читателю извинения.

В книге широко применяется матричная алгебра, и это предполагает некоторое знание матричных преобразований. Наличие превосходных элементарных пособий позволяет обойтись без описания основных методов матричной алгебры. Тем не менее в приложении Б иллюстрируется диагонализация матрицы. Прямое матричное произведение, часто опускаемое в элементарных курсах, определяется на стр. 113, где даны соответствующие правила, которые разъясняются в достаточной степени, чтобы ими можно было пользоваться в дальнейшем. Преобразования Фурье применяются в гл. 8 и 9. Более сложной математики не требуется.

Несмотря на название книги, от читателя требуется лишь ограниченное знакомство со статистической механикой, в частности нужно иметь представление о статистической сумме, о конфигурационном интеграле классической статистической физики и об элементарных методах усреднения по ансамблю тождественных систем. Абстрактный формализм и тонкие детали опущены, что не увеличило трудности и не заставило пожертвовать содержанием. Цепная молекула

играет роль системы в терминологии статистической механики. По определению Хилла[1]), это малая система. Соответствующий канонический ансамбль представляет собой совокупность неопределенно большого числа таких систем, изолированных друг от друга, но находящихся в одинаковых условиях температуры, сил, электрического поля и т. д.

Длинные цепные молекулы всегда находятся в среде, в которой они взаимодействуют с другими молекулами — либо с молекулами того же сорта (в нерастворенном аморфном полимере), либо с молекулами растворителя (в разбавленном растворе). Однако мы не будем рассматривать смеси с другими молекулами. Таким образом, макроскопические системы, представляющие собой смеси большого числа цепных молекул с молекулами растворителя (например, растворы полимеров), находятся вне рамок настоящего исследования. Обращая основное внимание на цепную молекулу, рассматриваемую как статистическая система, мы считаем окружающие молекулы непрерывной средой, взаимодействия которой с молекулой, выделенной в качестве системы, не требуют детального анализа на молекулярном уровне. Эта точка зрения хорошо обоснована, в особенности для полимерной цепной молекулы, растворенной в растворителе, создающем «идеальное» окружение, т. е. в Θ-точке (см. гл. 2). Даже для аморфного состояния в отсутствие растворителя имеется растущий ряд доказательств того, что средние конфигурации отдельных цепных молекул не очень сильно возмущены многочисленными взаимодействиями с их соседями. Следовательно, несмотря на связь с другими молекулами во всех физических средах, рассмотрение цепной молекулы как изолированно существующей системы вполне оправдано.

Рассматриваемые здесь (малые) системы, представляющие собой линейные последовательности связей или единиц, допускают точный анализ. Они хорошо иллюстрируют многие черты трехмерной статистической системы, которая может рассматриваться лишь приближенно. Вследствие простоты одномерных, или линейных, систем, рассматриваемых в этой книге, они особенно пригодны в качестве иллюстративного материала для более широкого изучения статистической механики. Часть материала, излагаемого в этой книге, окажется полезной для этой цели.

Автор во многом обязан лицам, сотрудничавшим с ним в последние годы. Они внесли значительный вклад в настоящую работу, как об этом свидетельствуют списки литературы и ссылки в тексте. В особенности необходимо назвать Абэ, Бранта, Хуве, Джернигана, Марка, Миллера, Шиммеля, Семлиена, Тонелли и Вильямса. Содержание любой отрасли науки на данном этапе ее развития почти неизменно основывается на вкладах многих исследователей — пред-

[1]) Hill T. L., Thermodynamics of Small Systems, New York, 1964.

шественников и работающих в настоящее время. Интересующая нас область не является исключением. Ранняя работа Волькенштейна, уже цитированная в этом предисловии, и более поздняя книга Бирштейн и Птицына [1]) обеспечили нас большим и ценным материалом. Из недавних исследований необходимыми являются работы Нагаи из Японского государственного промышленного исследовательского института в Осаке, которые заслуживают специального упоминания. Нагаи создал метод для оценки высших моментов векторов цепи. Он ввел метод преобразования Фурье для разложения функции распределения вектора цепи по ее четным моментам и применил такой же метод для рассмотрения оптической анизотропии системы, подвергающейся механическим или электрическим напряжениям.

Профессор Марк и Джерниган, любезно согласившиеся прочесть рукопись, внесли много ценных предложений, которые были включены в окончательный вариант.

Июль, 1968

Пол Дж. Флори

[1]) Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964.

Глава 1

АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЩЕННЫХ МОДЕЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ

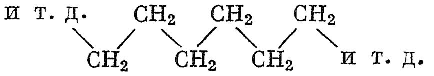
Наиболее примитивная трактовка молекулы сводится к ее рассмотрению как совокупности отдельных атомов. Пространственное расположение этих атомов, называемое *конфигурацией*, определяется координатами каждого из них. В молекуле, состоящей из N атомов, в общем случае надо ввести $3N - 6$ внутренних координат. Остальные шесть координат определяют абсолютное положение молекулы и ее ориентацию в пространстве, и их можно не рассматривать.

Молекула представляет собой более сложное образование, чем просто совокупность атомов. Определенная система взаимодействий между атомами характеризуется молекулярной формулой и представлениями, ею выражаемыми. Существование этих взаимодействий, или химических связей, в значительной мере ограничивает возможные конфигурации, в которых могут располагаться атомы в молекуле. Координаты различных атомов не могут принимать произвольные значения, так как должны выполняться геометрические условия, которые накладываются химическими связями, образующими остов молекулы. Значения длин связей и углов между связями, исходящими из одного атома, т. е. валентных углов, лежат в узких пределах. В этих пределах атомные конфигурации сравнительно простых молекул могут быть нередко полностью определены на основании их химической структуры. В молекулах большей сложности, особенно в таких молекулах, в которых атомы образуют цепную последовательность, вращение вокруг связей молекулярного остова приводит к различным молекулярным конфигурациям, или *конформациям*; последний термин имеет более ограниченный смысл — он применяется в основном к поворотам вокруг связей (см. ниже). Потенциалы, влияющие на повороты вокруг связей (в особенности вокруг единичных связей), вносят меньшие ограничения, чем потенциалы, которые определяют длины связей и углы между ними. Природа потенциалов внутреннего вращения рассматри-

вается в гл. 3. Здесь достаточно указать, что углы внутреннего вращения являются переменными, играющими главную роль при анализе пространственных конфигураций различных цепных молекул.

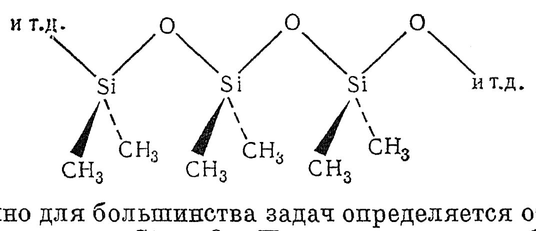
§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ЦЕПНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Для большинства представляющих интерес цепных молекул определения координат скелетных атомов, расположенных в остове молекулы, достаточно для точного установления конфигурации. Рассмотрим, например, сравнительно простой гомологический ряд линейных цепных молекул, описываемый химической формулой $CH_3-(CH_2)_{n-1}-CH_3$. Если число углерод-углеродных связей n меньше 100, то соединение можно считать *нормальным алканом* (*н*-алканом), или нормальным углеводородом парафинового ряда. Если n достигает значения порядка тысячи и более и если вещество содержит соединения, характеризуемые широким интервалом значений n, то вещество скорее всего может быть названо *полиметиленом* или линейным *полиэтиленом*; последний термин указывает на мономер (этилен), из которого можно синтезировать этот полимер. Его структура может быть кратко представлена в виде



Нахождения относительного расположения углеродных атомов всегда достаточно для определения конфигурации молекулы этого гомологического ряда. Длина связи C — H и углы ∠ CCH и ∠ HCH достаточно точно определяют положение боковых атомов водорода. Следовательно, определение координат атомов, не входящих в главную цепь, является излишним.

Аналогичным образом конфигурация цепи полидиметилсилоксана

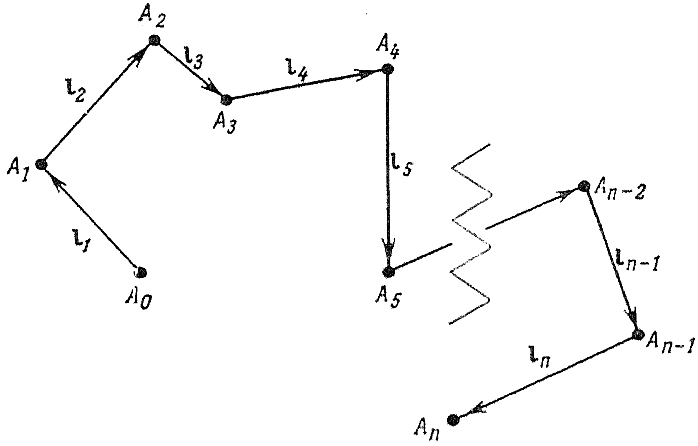


достаточно точно для большинства задач определяется относительным расположением атомов Si и O. При этом можно обычно не рассматривать вращение боковых метильных групп вокруг связей Si — CH_3 [1]).

---

[1]) Приведенные молекулярные формулы нельзя рассматривать как буквальное описание структуры или конфигурации. В частности, углы между связями у атомов O и Si в силоксане могут значительно различаться, как будет показано в гл. 5. Внутренние повороты также не отражены в этих формулах.

На фиг. 1 схематически показана конфигурация скелетных атомов гипотетической цепи, состоящей из n связей. Атомы A пронумерованы последовательно от нуля до n, как это обозначено индексами. Связи схематически изображаются векторами $\mathbf{l}_i$, пронумерованными от 1 до n. Так, связь i направлена от атома $i-1$ к атому i, и цепь «читается» слева направо[1]). Соединенные n связями $n+1$ атомов могут быть одинаковыми или разными. Во всяком случае, предполагается, что последовательность атомов разных сортов однозначно



Фиг. 1. Схематическое представление атомов главной цепи.

описывается молекулярной формулой. Таким образом, индексы у A_i служат для обозначения разновидности атома (или группы) и его положения в цепной последовательности.

В целях наибольшей общности мы пока не будем учитывать ограничения, накладываемые на длины связей и валентные углы. Тогда определение конфигурации *главной цепи* сводится к нахождению каждого вектора связи $\mathbf{l}_i$ главной цепи. Обозначим всю совокупность векторов $\mathbf{l}_i$ символически как $\{\mathbf{l}\}$. Этот набор определяет относительное положение всех атомов главной цепи. Полный набор n векторов $\mathbf{l}_i$ содержит больше сведений, чем это нужно, так как ориентация конфигурации в пространстве несущественна. Так, например, мы можем ограничиться определением лишь величин векторов $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ и угла между ними, не рассматривая их направления, если остальные векторы связей полностью определены.

[1]) К сожалению, такая нумерация атомов главной цепи не совпадает с обычной химической нумерацией в цепной молекуле, согласно которой первому атому в цепи приписывается номер 1. Такой способ нумерации привел бы к большим неудобствам в нашей схеме. Например, угол у атома i, перенумерованного в атом $i+1$ на фиг. 2 и 3, должен сохранять обозначение θ_i, чтобы соответствовать его введению совместно с углом внутреннего вращения φ_i.

Набор $\{\mathbf{l}\}$ содержит избыточную информацию. Следовательно, необходимо найти более точное описание конфигурации. До некоторой степени для этой цели может служить вектор $\mathbf{r}$, соединяющий концы цепи. Очевидно, что

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{l}_i. \tag{1.1}$$

Обычно представляет интерес только абсолютная величина r вектора $\mathbf{r}$. Квадрат этой величины дается скалярным произведением вектора $\mathbf{r}$ на самого себя. Таким образом,

$$r^2 = \mathbf{r}\cdot\mathbf{r} = \sum_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j, \tag{1.2}$$

где суммирование по i и j производится от 1 до n. Это выражение может быть записано также в виде

$$r^2 = \sum_i l_i^2 + 2 \sum_{0<i<j\leq n} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j. \tag{1.3}$$

Здесь диагональные члены включены в первую сумму, а остальные члены суммируются по всем парам ij; условие $i<j$ устраняет избыточные члены, возникающие вследствие эквивалентности $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ и $\mathbf{l}_j \cdot \mathbf{l}_i$.

Скалярную длину r_{ij} вектора, соединяющего атомы i и j, можно определить аналогичным образом

$$r_{ij}^2 = \sum_{i'=i+1}^{j} l_{i'}^2 + 2 \sum_{i<i'<j'\leq j} \mathbf{l}_{i'} \cdot \mathbf{l}_{j'}. \tag{1.4}$$

Очевидно, $r \equiv r_{0n}$.

Другой величиной, характеризующей конфигурацию, является радиус инерции s. Он определяется как корень из среднего квадрата расстояния совокупности атомов или групп от их общего центра тяжести. Ограничиваясь атомами (или группами) главной цепи, мы имеем, согласно этому определению,

$$s^2 = (n+1)^{-1} \sum_{0}^{n} s_i^2, \tag{1.5}$$

где s_i — расстояние атома i от центра тяжести цепи в определенной конфигурации. Радиус инерции можно определить через произвольные сегменты цепи или через повторяющиеся группы [например, $-CH_2-$ или $-OSi(CH_3)_2-$ в приведенных выше соединениях]. Поэтому

$$s^2 = x^{-1} \sum_{1}^{x} s_k^2, \tag{1.5'}$$

где x может быть, например, числом повторяющихся групп в цепи.

Как r, так и s определены для данной конфигурации $\{l\}$ главной цепи. В общем случае они меняются при переходе от одной конфигурации к другой. Все расстояния r_{ij} также определяются набором $\{l\}$. Выбранный надлежащим образом независимый набор величин r_{ij} может служить для определения l независимо от ориентации цепи в пространстве и, следовательно, определяет внутреннюю конфигурацию цепи.

Согласно теореме Лагранжа (см. приложение А),

$$s^2 = (n+1)^{-2} \sum_{0 \leq i < j \leq n} r_{ij}^2 . \tag{1.6}$$

Иными словами, для совокупности $n+1$ частиц средний квадрат расстояния от их центра тяжести непосредственно связан с суммой квадратов расстояний между каждой парой частиц. Таким образом, мы установили связь между межатомными расстояниями r_{ij} и радиусом инерции, который является мерой области пространства, занимаемой конфигурацией.

§ 2. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Длинная цепная молекула может принимать огромное число конфигураций. Рассмотрение каждой из них в отдельности представляет собой невыполнимую задачу. Это обстоятельство заставляет принять статистическую точку зрения. Поэтому нашей целью будет получение соответствующих значений, усредненных по полному набору конфигураций для данного ансамбля цепных молекул, а не детальное описание, которому соответствуют приведенные выше формулы.

Функции распределения являются неотъемлемой частью статистики и статистической механики. Вероятность того, что определенный сегмент находится в определенном положении относительно другого сегмента, может быть выражена через функцию распределения вектора расстояния между вторым сегментом и интересующей нас областью пространства. В нашем случае такие функции играют особо важную роль. Для определенности рассмотрим распределение $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ вектора $\mathbf{r}_{ij}$ расстояния между атомами i и j главной цепи (или другими элементами цепи). Тогда $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})\, d\mathbf{r}_{ij}$ обозначает вероятность того, что атом j находится в объеме $d\mathbf{r}_{ij}$, расстояние которого до атома i равно $\mathbf{r}_{ij}$ [1]). Эта вероятность может быть определена либо как среднее во времени значение $\mathbf{r}_{ij}$ в определенной молекуле, либо как среднее по ансамблю тождественных молекул, находящихся в тождественных условиях. Если мы знаем вид функции

[1]) Если x, y и z — декартовы составляющие $\mathbf{r}$, то $d\mathbf{r}$ обозначает элемент объема $dx dy dz$. Мы везде пользуемся этим общепринятым обозначением элемента объема.

W_{ij} для данной пары ij, то предполагается, что мы можем найти ее для всех пар ij. Поэтому мы сосредоточим внимание на распределении вектора $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_{0n}$, направленного от начального к n-му атому цепи.

Можно показать, что для очень длинной цепи, не возмущенной взаимодействиями между атомами, сильно удаленными друг от друга вдоль цепи, распределение вектора длины, которое мы обозначим $W(\mathbf{r})$, является гауссовым, т. е.

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2\rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2\langle r^2\rangle} r^2\right), \tag{1.7}$$

где $W(\mathbf{r})$ — вероятность на единицу объема, а $\langle r^2\rangle$ — средний квадрат длины вектора $\mathbf{r}$, усредненный по всем конфигурациям. Здесь и везде в последующих главах *угловые скобки обозначают статистико-механическое среднее* заключенной в них величины, вычисленное по всем конфигурациям цепи. Константа перед экспонентой в выражении (1.7) нормирует функцию распределения, так что

$$\int_0^\infty W(\mathbf{r})\, 4\pi r^2\, dr = 1$$

и, конечно,

$$\int_0^\infty W(\mathbf{r})\, 4\pi\, r^4 dr = \langle r^2\rangle .$$

Можно привести различные аргументы в пользу приведенного выше утверждения о том, что асимптотическая форма распределения $W(\mathbf{r})$ должна быть гауссовой для достаточно длинных цепных молекул. Строгое доказательство мы приведем в гл. 8. Здесь мы заметим, что смещение одного конца цепи по отношению к другому определяется флуктуациями. Поэтому интуитивно можно ожидать, что распределение $\mathbf{r}$ соответствует математическому представлению функции распределения случайных ошибок. Другой аналогией может служить распределение скоростей молекул газа. В самом деле, выражение (1.7) для $W(\mathbf{r})$ можно получить тем же способом, которым Максвелл [1, 2] первоначально получил распределение скоростей, носящее его имя; при этом почти не меняются и обозначения.

Максвелл рассматривал компоненты x, y и z скорости $\mathbf{r}$ молекулы газа. Если $w(x)$ — функция распределения для компоненты x, то из изотропности пространства следует, что функции распределения для y и z имеют такой же вид, т. е. $w(y)$ и $w(z)$. Важнейший шаг в этом выводе, который показывает глубину идей Максвелла, заключается в утверждении о том, что вероятность произвольного значения компоненты x скорости не зависит от значений, принимаемых компонентами y и z. Правильность этого утверждения основана на наличии в рассматриваемой системе очень большого числа молекул.

Исходя из этого, Максвелл пришел к выводу, что вероятность компонент x, y, z скорости имеет вид произведения независимых вероятностей, т. е. искомая вероятность равна

$$w(x)\,w(y)\,w(z)\,dx\,dy\,dz.$$

Но эта вероятность может зависеть только от величины скорости (или расстояния между концами цепи), но не от ее ориентации в пространстве. Отсюда Максвелл получил

$$w(x)\,w(y)\,w(z)=\varphi(r^2),$$

где φ зависит только от $r^2=x^2+y^2+z^2$. Единственная функция, удовлетворяющая этому условию, имеет вид

$$w(x)=c\exp(ax^2),$$

где c и a — константы. Отсюда следует

$$\varphi(r^2)=c^3\exp(ar^2),$$

что соответствует $W(\mathbf{r})$.

В более поздней работе Максвелл [3] допустил, что предположение о независимости компонент распределения $w(x)$ и т. д. «... может показаться необоснованным...», и приступил к выработке другого, более строгого доказательства, которое обращается к принципу сохранения энергии и другим соображениям, не имеющим очевидного отношения к нашей проблеме. Осознав преимущества его подхода в пределах, которые допускает аналогия, мы в дальнейшем не будем касаться его классического исследования.

Предположение о независимости $w(x)$, $w(y)$ и $w(z)$, которое лежит в основе важнейшего шага при получении Максвеллом распределения скоростей в газе, справедливо для системы, состоящей из 10^{20} или более молекул. Однако область изменения компоненты x вектора $\mathbf{r}$ для цепи, состоящей лишь из 10^4 связей, значительно уже, чем область изменения количества движения, доступная молекуле. Следовательно, утверждение о независимости распределений $w(x)$, $w(y)$ и $w(z)$ компонент r для длинной цепи еще менее обосновано, чем в случае скорости молекулы газа. Если цепь достаточно длинная и рассматриваемые величины x, y, z значительно меньше контурной длины $r_{\text{макс}}$, то можно показать, что это утверждение весьма правдоподобно. Кроме того, межсегментная функция распределения $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ для любой пары атомов ij, достаточно удаленных друг от друга по цепи, также должна быть гауссовой.

В цепях типичной закрученности отклонения от гауссовой формулы становятся заметными для значений $|j-i|$, меньших, чем 20—50 связей (см. гл. 8). Функции распределения W_{ij} для коротких цепей нелегко выразить в аналитической форме. Пренебрегая этой трудностью, мы отметим, что наборы межсегментных функций распределения W_{ij} для произвольных i, включающие все значения j

от 0 до n, должны все вместе определять *пространственное распределение всех сегментов* в молекуле по отношению друг к другу. Последнее распределение удобно описывать как дисперсию атомов главной цепи или единиц цепи относительно их общего центра тяжести. Плотность в данной точке пространства, занимаемого молекулой, содержит вклад от каждого сегмента цепи; каждый такой вклад отражает частоту, с которой рассматриваемый сегмент попадает в элемент объема около данной точки.

В отличие от $W(\mathbf{r})$ пространственное распределение всех сегментов не сводится без приближений к простому математическому выражению даже в пределе для $n \to \infty$ [4]. Мы далее не будем его рассматривать, отметим только, что распределение сегментов в пространстве тесно связано с $W(\mathbf{r})$ и, как указано выше, фактически определяется соответствующим набором межсегментных распределений W_{ij}. Следовательно, межсегментные функции распределения, представляемые $W(\mathbf{r})$, также характеризуют пространственную конфигурацию цепи, хотя и косвенно.

§ 3. МОМЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В общем случае распределение нелегко представить, если не считать, конечно, графических способов. Численная характеристика распределения может оказаться затруднительной, если его нельзя описать простым математическим выражением (что является скорее исключением, чем правилом). Моменты распределения представляют собой общую основу для характеристики и сравнения распределений, и в принципе путем увеличения числа моментов, т. е. включения моментов все более высоких степеней переменной (например, r), можно достигнуть любой степени точности.

Величиной, которая в первом порядке приближения характеризует пространственное распределение и, следовательно, конфигурацию цепной молекулы, является второй момент $\langle r^2 \rangle$ расстояния между концами цепи, с которым мы уже встречались в выражении (1.7). Для следующего приближения понадобится четвертый момент $\langle r^4 \rangle$ и т. д. Сферически симметричным распределениям, подобным рассматриваемым здесь, соответствуют четные моменты (ср. гл. 8). Если функция распределения известна, то моменты можно, конечно, вычислить с ее помощью. Если функция распределения неизвестна, то моменты часто можно оценить независимо, без помощи функции распределения, найти которую более трудно. Кроме того, большинство свойств, зависящих от конфигурации цепных молекул, может быть выражено через функции моментов распределения, характеризующих конфигурацию, без получения в явном виде самой функции распределения.

Второй момент $\langle r^2 \rangle$ распределения расстояния между концами цепи, которым мы будем пользоваться как главной характеристикой

пространственных конфигураций цепных молекул, согласно соотношению (1.3), может быть представлен в следующем виде:

$$\langle r^2\rangle = \sum_i \langle l_i^2\rangle + 2\sum_{i<j}\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j\rangle, \tag{1.8}$$

где вторая сумма — двойная по i и j, причем $0 < i < j \leqslant n$. Появление в первой сумме статистических средних от l_i^2 естественно, поскольку длины связей не предполагаются фиксированными на этой стадии рассмотрения. Если l^2 — средний квадрат длины связи для данной конфигурации цепи, то $\sum_{(i)} l^2 = nl^2$ для такой конфигурации и

$$\sum_i \langle l_i^2\rangle = \left\langle \sum_i l_i^2\right\rangle = n\langle l^2\rangle.$$

С этим определением l^2 выражение (1.8) может быть переписано в виде

$$\langle r^2\rangle = n\langle l^2\rangle + 2\sum_{i<j}\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j\rangle. \tag{1.9}$$

В приближении фиксированных длин связей

$$\langle r^2\rangle = nl^2 + 2\sum_{i<j}\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j\rangle. \tag{1.10}$$

Здесь l^2 обозначает средний квадрат длины каждой из n скелетных связей, причем длина связи постоянна и равна ее средней длине. Суммируемое выражение в (1.9) и (1.10) можно рассматривать как произведение l_il_j постоянных скалярных длин связей на косинусы угла между ними, усредненное по всем конфигурациям. Таким образом, $\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j\rangle$ является мерой корреляции между направлениями пары связей i и j. Значительная часть последующего изложения посвящена оценке этих средних скалярных произведений, что, очевидно, необходимо для нахождения $\langle r^2\rangle$.

Согласно выражению (1.6), статистическое среднее радиуса инерции, т. е. его среднее по всем конфигурациям, имеет вид

$$\langle s^2\rangle = (n+1)^{-2}\sum_{0\leqslant i<j\leqslant n}\langle r_{ij}^2\rangle, \tag{1.11}$$

где $\langle r_{ij}^2\rangle$ определяется выражением, соответствующим (1.4).

Угловая диссимметрия света, рассеянного разбавленным раствором макромолекул, непосредственно связана с их средним квадратом радиуса инерции (ср. гл. 9). Из соотношения (1.11) и из рассмотрения межатомных распределений очевидно, что $\langle s^2\rangle$ тесно связано с $\langle r^2\rangle$. Для цепей конечной длины эта связь неоднозначна; как мы покажем ниже, она зависит в общем случае от особенностей рассматриваемой цепи.

§ 4. НЕВОЗМУЩЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

В общем случае приведенные выше выражения для $\langle r^2\rangle$ и $\langle s^2\rangle$ применимы к системе тождественных цепных молекул, находящихся в любых условиях. Молекулы могут находиться в растворе, концентрированном или разбавленном; они могут быть взаимно переплетены в аморфном состоянии или образовывать кристаллическую решетку. Необходимо только, чтобы они подвергались однородным макроскопическим напряжениям и при этом выполнялись обычные условия статистикомеханического равновесия.

Для дальнейшего необходимо определить состояние, от которого ведется отсчет. Далее будет показано, что в качестве такового следует выбрать состояние молекулы, свободной от напряжений, создаваемых внешней силой или гидродинамическими взаимодействиями с растворителем, если жидкость подвергается напряжению сдвига. Термодинамические взаимодействия с растворителем также не рассматриваются. Фактически молекула подвергается только локальным напряжениям, обусловленным особенностями геометрической структуры связей и заторможенностью вращения вокруг связей. В следующей главе это невозмущенное состояние рассматривается подробно. Поскольку анализ полученных ниже соотношений показывает при ближайшем рассмотрении, что они относятся только к этому состоянию, необходимо ввести его условное обозначение. Для этой цели будет использоваться индекс нуль при угловых скобках, заключающих r^2 или s^2. Так, $\langle r^2\rangle_0$ и $\langle s^2\rangle_0$ будут обозначать значения вторых моментов, усредненных по статистическому ансамблю невозмущенных молекул, свободных от напряжений, как было сказано выше при качественном обсуждении. Необходимые для выполнения этих условий требования проанализированы более подробно в следующей главе.

§ 5. СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННАЯ ЦЕПЬ

Гипотетическая *свободно-сочлененная* цепь (или цепь случайных блужданий) состоит из n связей фиксированной длины, образующих линейную последовательность. Углы между связями могут принимать с равной вероятностью любые значения. Вращения вокруг связей также свободны. Таким образом, направления соседних связей полностью некоррелированы в том смысле, что все направления для данной связи одинаково вероятны независимо от положения ее соседей в цепи. При отсутствии корреляции между связями

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j\rangle = 0, \quad i \neq j. \tag{1.12}$$

Из соотношения (1.10) следует [1])

[1]) Индекс нуль у $\langle r^2\rangle$ обозначает невозмущенное состояние, не учитывающее вклад в $\langle r^2\rangle$ взаимодействий дальнего порядка, включающих удаленные пары ij, т. е. пары, для которых $|i-j|$ велико; см. гл. 2. С другой стороны, можно

$$\langle r^2\rangle_0 = nl^2. \tag{1.13}$$

Это соотношение выполняется для гипотетической *свободно-сочлененной цепи любой длины n*. Если в цепи имеются связи разной длины, то l^2 обозначает средний квадрат длины связи, как это отмечалось выше.

Характеристическое отношение

$$C_n = \frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2} \tag{1.14}$$

равно единице при всех значениях n для свободно-сочлененной цепи. В гл. 8 мы рассмотрим более высокие моменты для такой цепи, т. е. $\langle r^4\rangle_0$, $\langle r^6\rangle_0$ и т. д. В этих случаях аналогичные отношения $\langle r^4\rangle_0/n^2l^4$ и т. д. в отличие от C_n будут зависеть от n; однако при увеличении n эти отношения достигают асимптотических значений [1]).

Из соотношения (1.14) легко получить средний квадрат радиуса инерции для свободно-сочлененной цепи. Введение соотношения $\langle r_{ij}^2\rangle_0 = (j-i)l^2$, следующего из (1.13), и замена $j-i$ на k дает

$$\langle s^2\rangle_0 = l^2(n+1)^{-2} \sum_{0\leqslant i<j\leqslant n} (j-i) = l^2(n+1)^{-2} \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j} k =$$

$$= l^2(n+1)^{-2} \sum_{1}^{n} \frac{j(j+1)}{2}.$$

Вычисление сумм с j^2 и j и преобразование результата дает

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2} = \frac{1}{6}\,\frac{n+2}{n+1}. \tag{1.15}$$

Отметим, что $\langle s^2\rangle_0/nl^2$ зависит от n в отличие от $\langle r^2\rangle_0/nl^2$. В частности, первое отношение в случае свободного сочленения *уменьшается* с ростом n, достигая значения

$$\left(\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty = \frac{1}{6} \tag{1.16}$$

в пределе при $n=\infty$. Таким образом, получаем соотношение Дебая [5]

$$\langle s^2\rangle_0 = \frac{\langle r^2\rangle_0}{6}, \qquad n\to\infty. \tag{1.17}$$

сказать, что отсутствие всех взаимодействий, включая и взаимодействия дальнего порядка, подразумевается в самой модели свободно-сочлененной цепи. Если принять эту точку зрения, то индекс нуль оказывается излишним.

[1]) Нередко ошибочно полагают, что выполнение соотношения (1.13) указывает на гауссов характер векторного распределения $W(\mathbf{r})$. Свободно-сочлененные цепи конечной длины удовлетворяют этому соотношению, но описывающие их функции $W(\mathbf{r})$ не являются полностью гауссовыми. Распределение $W(\mathbf{r})$ для реальной цепи может быть приближенно гауссовым, хотя отношение $\langle r^2\rangle_0$ к n для ряда ее гомологов может заметно отличаться от соотношения (1.13). Между видом распределения и зависимостью $\langle r^2\rangle_0$ от длины цепи нет универсальной связи, поэтому их следует характеризовать раздельно. Эти свойства цепных молекул рассмотрены в гл. 8.

Кун [6] придал этой явно искусственной модели сходство с реальной цепью, указав, что корреляция между связями i и $i+k$ в любой реальной цепи, обладающей ограниченной гибкостью, должна убывать с увеличением k. В неупорядоченных макромолекулах с обычными большими значениями n корреляция будет исчезать для $k \ll n$. Сумма по j членов $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ для данного значения i сходится в случае невозмущенных цепей, и величина этой суммы не зависит от i, если i достаточно удалено от обоих концов цепи. Поэтому двойную сумму в выражении (1.10) можно считать пропорциональной n при достаточно больших n. Таким образом, для любой реальной гибкой цепи асимптотическое значение $\langle r^2 \rangle_0$ пропорционально n. Однако в отличие от свободно-сочлененной цепи константа пропорциональности в общем случае будет заметно отличаться от единицы. Поэтому реальная цепь достаточной длины может быть представлена *эквивалентной цепью*, состоящей из n' свободно-сочлененных гипотетических связей, каждая длиной l'. Произвол в выборе n' и l' устраняется требованиями

$$n'l' = r_{\text{макс}}, \qquad n'(l')^2 = \langle r^2 \rangle_0, \tag{1.18}$$

где $r_{\text{макс}}$ — длина полностью вытянутой реальной цепи и $\langle r^2 \rangle_0$ — фактический невозмущенный средний квадрат ее размеров. Так, для полиметиленовой цепи с достаточно большим n $r_{\text{макс}} = 0{,}83nl$ и $\langle r^2 \rangle_0 = 6{,}7\,nl^2$ (см. табл. 1). Отсюда следует, что $n/n' \approx 10$ реальных связей на эквивалентный сегмент [1]).

Соответствие эквивалентной свободно-сочлененной цепи реальной цепи выполняется только для больших n. Применение такой модели для коротких цепей, даже если n настолько велико, что включает несколько эквивалентных сегментов, может ввести в заблуждение. Недостатки эквивалентной свободно-сочлененной цепи как модели реальной цепи с конечным n станут очевидными в последующих главах при рассмотрении реальных цепей.

Асимптотическая сходимость реальной цепи к ее гипотетическому свободно-сочлененному аналогу при $n \to \infty$ подтверждает применимость соотношения (1.17) к реальным цепям в этом пределе.

§ 6. КОНФИГУРАЦИИ ЦЕПЕЙ С ФИКСИРОВАННЫМИ ДЛИНАМИ СВЯЗЕЙ И ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ

Длины связей и углы между прилегающими связями (валентные углы) обычно заключены в узких пределах. Типичные амплитуды тепловых колебаний при обычной температуре имеют величину

---

[1]) Часто применяют другие определения «эквивалентной цепи». Например, длина связи l' может быть выбрана так, чтобы удовлетворять второму из соотношений (1.18), при сохранении числа связей $n' = n$. Тогда $l' = (\langle r^2 \rangle_0/n)^{1/2}$; эту величину часто обозначают b.

порядка 3% от длины связи, т. е. приблизительно ± 0,05 Å. Соответствующие средние флуктуации валентных углов составляют от ±3 до ±5° при обычной температуре. Среди случайных конфигураций свободных цепей флуктуации происходят более или менее симметрично относительно средних значений этих параметров. Следовательно, флуктуации противоположного знака компенсируют друг друга. Поэтому в большинстве случаев каждой связи и каждому валентному углу можно приписать их средние значения, как если бы они были постоянными. Остающиеся переменные, определяющие конфигурацию, представляют собой углы поворота вокруг связей (углы внутреннего вращения).

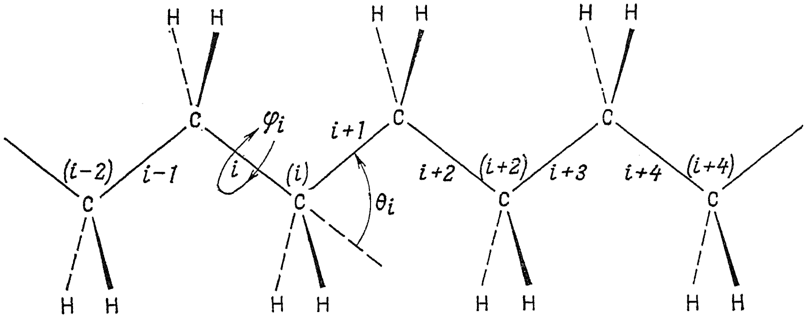
Прежде всего нужно ввести обозначения для валентных углов и углов внутреннего вращения. Рассмотрим снова *н*-алкановую, или полиметиленовую цепь. На фиг. 2 показана одна из ее конфигураций, или конформаций, удобная для изображения на плоскости. В этой плоской *транс*-форме атомы главной цепи, в данном случае атомы углерода, лежат в одной плоскости (совпадающей с плоскостью фигуры). Боковые атомы (в этой молекуле атомы водорода) лежат выше и ниже этой плоскости. Чтобы отличить атомы, лежащие над плоскостью, от атомов, лежащих под плоскостью, связи, присоединяющие к атомам главной цепи атомы, лежащие выше плоскости, показаны жирными линиями, а связи, направленные к атомам, лежащим ниже плоскости,— пунктирными линиями. Угол θ_i является дополнительным по отношению к валентному углу главной цепи у атома i. Угол внутреннего вращения φ_i является двугранным углом между двумя плоскостями, образованными парами связей $i-1$, i и i, $i+1$. Знак угла φ_i берется положительным для правого вращения [1]). Он измеряется относительно *транс*-конформации, показанной на фиг. 2 т. е. в изображенной конфигурации углы $\varphi_i = 0$ для всех i [2]).

---

[1]) Правое вращение определяется как вращение, которое увеличивает расстояние между двумя группами, если соединяющая их связь — правый винт, на который нанизаны атомы главной цепи.

[2]) Часто применяется противоположный выбор, при котором $\varphi_i = 0$ для *цис*-конформации. В спектроскопии так описывают конформации простых молекул, содержащих самое большее только несколько главных связей. Задание $\varphi_i = 0$ для *транс*-конформации интуитивно согласуется с параллельностью связей $i-1$ и $i+1$ в этом случае при равных валентных углах $\theta_{i-1} = \theta_i$. Выбор $\varphi_i = 0$ для *цис*-конформации привел бы к противоположным направлениям векторов связей $\mathbf{l}_{i-1}$ и $\mathbf{l}_{i+1}$ относительно последовательности связей в цепи, т. е. векторы, представляющие эти две связи, были бы направлены к разным концам цепи. Сделанный нами выбор имеет то преимущество, что $\varphi_i = 0$ приписывается такой конформации, которая неизменно выбирается для изображения на рисунках и с которой наиболее естественно начинать анализ конформаций. Наконец, при таком выборе правые спирали простых цепей получаются при помощи положительных вращений, а отрицательные вращения приводят к левым спиралям. При альтернативном выборе ($\varphi_i = 0$ для *цис*-конформации) левые спирали получаются при положительных вращениях.

В общепринятом приближении, в котором длины связей l_i и дополнительные по отношению к валентным углам углы θ_i полагают постоянными, различные конфигурации цепи зависят от углов внутреннего вращения. При этом конфигурация главной цепи определяется набором $n-2$ величин $\varphi_2, \varphi_3, \ldots, \varphi_{n-1}$, которые сокращенно обозначаются $\{\varphi\}$. Набор $\{\varphi\}$ служит альтернативой набору векторов

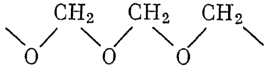


Фиг. 2. Участок полиметиленовой цепи в *транс*-форме, включающий связи с $i-1$ по $i+4$.

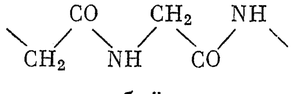
В скобках приведены индексы некоторых атомов главной цепи. Показаны валентный угол θ_i и угол внутреннего вращения φ_i.

$\{\mathbf{l}\}$, определяющих конфигурации, а так как определение $\{\mathbf{l}\}$ менее привычно, обычно пользуются первым набором [1]).

Аналогично можно представить конфигурации других простых цепей. Рассмотрим, например, полиоксиметилен



и полиглицин



Первый из них представляет собой последовательность двух повторяющихся связей. Все связи имеют одинаковую длину, но валентные углы ∠ OCO и ∠ COC различны. Таким образом, имеются два угла θ, которые, однако, в данном случае оказываются почти равными. Второй полимер характеризуется повторяющимися груп-

[1]) Положения атомов водорода в конечных группах CH_3 *н*-алкановой цепи $CH_3-(CH_2)_{n-1}-CH_3$ зависят от вращений вокруг связей 1 и n, т. е. от φ_1 и φ_n, которые мы не включаем в набор $\{\varphi\}$, так как они не влияют на конфигурацию атомов главной цепи. Если точные положения конечных водородных атомов существенны, эти углы вращения должны быть включены в набор.

пами, состоящими из трех связей. Эти три связи различны по длине и характеризуются тремя разными валентными углами.

Схема, приведенная на фиг. 2 для полиметилена, непосредственно применима к этим и другим простым цепям. В общем случае достаточно просто ввести значения длин связей l_i и углов θ_i, соответствующие индексу i. Параметрам связи l_i и θ_i можно приписать их средние значения, полученные при изучении структуры цепных молекул, или, что более принято, их низкомолекулярных аналогов. Тогда набор углов внутреннего вращения $\{\varphi\}$ завершает определение конфигурации.

Такое формальное описание нередко применимо и в тех случаях, когда в цепи имеются заместители. Например, виниловые полимеры характеризуются повторяющейся группой $—CH_2—CHR—$, где R может представлять собой Cl, CH_3, C_2H_5, $COOCH_3$ или C_6H_5. Стереохимическая конфигурация асимметричного углерода $—CHR—$ не влияет на формальное описание цепной конфигурации (гл. 6), хотя и усложняет полное описание химической структуры. Определение конфигурации главной цепи набором переменных $\{\varphi\}$ или $\{\mathbf{l}\}$ в приближении фиксированных длин связей и валентных углов устанавливает положение атомов, непосредственно примыкающих к главной цепи. Этого обычно достаточно. Схема может быть усовершенствована, если требуется более детальное описание конфигурации молекулы.

Конфигурации, получаемые путем вращений вокруг отдельных связей молекулы, часто называют *конформациями*. Эти два термина, конфигурация и конформация, мы будем считать до некоторой степени взаимозаменяемыми, лишь с некоторым различием в значении в согласии с их обычным определением и употреблением [1]). Последний термин мы сохраним в основном для сравнительно простых конфигураций небольших молекул и для малых сегментов длинных цепей. Мы будем пользоваться им также для характеристики регу-

---

[1]) Термин *конформация* обозначает форму и симметричное расположение частей. Альтернативный термин *конфигурация*, возможно, имеет более общий характер и описывает расположение частей рассматриваемого объекта независимо от формы и симметрии. Применение здесь последнего термина иногда противоречит смыслу, вкладываемому в него химиками-органиками, которые пользуются термином конфигурация для более узкой цели, а именно для обозначения стереохимического расположения атомов или групп относительно структурного элемента оптической асимметрии в молекуле. Этим термином широко пользовались в научной литературе задолго до его применения в этом узком смысле. Его применение в механике, особенно в статистической механике, служит для нас главным прецедентом. Мы можем, например, полагать, что конфигурация задается точкой в гиперпространстве, и получить средние свойства путем усреднения по ансамблю систем (молекул), канонически распределенных в этом пространстве. Чтобы не возникало путаницы с понятием конфигурации относительно асимметричного центра, применяемым при рассмотрении оптического вращения, достаточно в нужных случаях добавлять подходящее прилагательное, такое, как *стереохимическая*.

лярных структур макромолекул, существующих в кристаллическом состоянии, а также устойчивых спиральных структур полипептидов и некоторых биологических макромолекул. Термин конфигурация больше подходит для бесформенных состояний макромолекул, именуемых в совокупности *статистическим клубком.*

§ 7. ЦЕПЬ СО СВОБОДНЫМ ВРАЩЕНИЕМ

Рассматриваемая здесь гипотетическая модельная цепь состоит из n связей постоянной длины с неизменными валентными углами. Вначале для простоты все длины связей и все валентные углы считаются равными. Условие свободного вращения означает, что энергии всех конфигураций $\{\varphi\}$ молекулы равны и, следовательно, в ансамбле таких систем каждая из них встречается с одинаковой частотой. Однако в отличие от свободно-сочлененной цепи введение фиксированного угла θ приводит к появлению корреляции между направлениями связей.

Проекция связи $i+1$ на связь i равна $l\cos\theta$; ее проекции на поперечные направления в среднем равны нулю, согласно предположению о свободном вращении. Отсюда следует

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{i+k} \rangle = l^2 \alpha^k, \tag{1.19}$$

где $\alpha = \cos\theta$. Таким образом, из соотношения (1.10) следует

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{i<j} \alpha^{j-i},$$

где, как и выше, двойное суммирование производится при условии $0 < i < j \leqslant n$. Комбинируя члены с одинаковыми $j-i$, равными k, получаем

$$C_n \equiv \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = 1 + \frac{2}{n} \sum_{k=1}^{n-1} (n-k)\,\alpha^k = 1 + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k - \frac{2}{n} \sum_{k=1}^{n-1} k\alpha^k.$$

Вычисление[1]) этих двух сумм дает [7, 8]

---

[1]) Второе суммирование легко получается из первого с помощью следующего общего метода. Пусть

$$S_0 = \sum_1^{n-1} \alpha^k, \qquad S_1 = \sum_1^{n-1} k\alpha^k \qquad \text{и т. д.},$$

или в общем случае

$$S_m = \sum_1^{n-1} k^m \alpha^k.$$

Тогда

$$S_1 = \frac{\alpha\, dS_0}{d\alpha}, \qquad S_{m+1} = \frac{dS_m}{d\ln\alpha}.$$

$$C_n = 1 + 2(\alpha - \alpha^n)(1-\alpha)^{-1} - \frac{2}{n}[\alpha(1-\alpha^n)(1-\alpha)^{-2} - n\alpha^n(1-\alpha)^{-1}] = (1+\alpha)(1-\alpha)^{-1} - \frac{2\alpha}{n}(1-\alpha^n)(1-\alpha)^{-2}. \tag{1.20}$$

Согласно выражению (1.20), характеристическое отношение в случае цепи со свободным вращением меняется с длиной цепи приблизительно как $-1/n$. Если, как обычно, $\theta < \pi/2$, то C_n возрастает с длиной цепи n. В следующем параграфе сходная зависимость показана для цепей с заторможенным внутренним вращением в приближении независимых вращений соседних связей. В реальных цепях, в которых имеет место сильная взаимозависимость внутренних вращений, зависимость характеристического отношения C_n от n имеет более сложный характер. В этом случае обобщение затруднительно, можно лишь с уверенностью утверждать, как это показано ниже, что C_n асимптотически изменяется с n [1]).

В пределе больших n выражение (1.20) упрощается и принимает вид

$$C_\infty = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}. \tag{1.21}$$

Как показал Кун [9], исходивший из результатов Эйринга [7], для цепи с тетраэдрическими связями $\cos\theta = 1/3$ и $C_\infty = 2$.

Средний квадрат радиуса инерции можно получить из выражения (1.11) с помощью соотношения (1.20) для $\langle r_{ij}^2\rangle_0$, заменяя n на $k = j - i$. Таким образом,

$$\langle s^2\rangle_0 = \frac{l^2}{(n+1)^2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j}\left[\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)k - \frac{2\alpha(1-\alpha^k)}{(1-\alpha)^2}\right] = \frac{l^2 n(n+2)(1+\alpha)}{6(n+1)(1-\alpha)} - \frac{2l^2\alpha}{(n+1)^2(1-\alpha)^2}\sum_{j=1}^{n}\left[j - \left(\frac{\alpha-\alpha^{j+1}}{1-\alpha}\right)\right].$$

Представив S_0 в виде

$$S_0 = \sum_1^\infty \alpha^k - \alpha^{n-1}\sum_1^\infty \alpha^k,$$

мы сразу получим

$$S_0 = \frac{\alpha - \alpha^n}{1-\alpha}.$$

Суммы более высоких порядков могут быть получены из S_0 дифференцированием.

[1]) Норд [18] получил громоздкое выражение для четвертого момента $\langle r^4\rangle_0$ цепи со свободным вращением как функции длины цепи n. Мы не воспроизвели результаты Норда, так как общее рассмотрение четвертого момента цепных молекул в отсутствие предположения о свободном вращении проводится в гл. 4.

Вычисление суммы во втором члене дает окончательный результат [10, 11]

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}=\frac{(n+2)(1+\alpha)}{6(n+1)(1-\alpha)}-\frac{\alpha}{(n+1)(1-\alpha)^2}+\frac{2\alpha^2}{(n+1)^2(1-\alpha)^3}-$$

$$-\frac{2\alpha^3(1-\alpha^n)}{n(n+1)^2(1-\alpha)^4}. \tag{1.22}$$

Для больших n

$$\left(\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty=\frac{1}{6}\frac{1+\alpha}{1-\alpha}=\frac{1}{6}\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}. \tag{1.23}$$

Это следует также из выражений (1.21) и (1.17). Как было отмечено выше, последнее выражение пригодно для любых клубкообразных цепей в пределе для $n\to\infty$.

Эти методы можно применять также к цепям, представляющим собой последовательности групп, состоящих из двух связей. Примером может служить полидиметилсилоксан: его связи равны между собой, но валентные углы главной цепи у кремния и кислорода различны. Дополнительные углы равны соответственно $\theta'\approx 70^\circ$ и $\theta''\approx 90^\circ$. Если принять, что преобладает свободное вращение (что никак нельзя считать справедливым предположением для этой цепи), мы имеем

$$\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_{i+k}\rangle=(\alpha'\alpha'')^{k/2}, \qquad k \text{ четное},$$

$$\langle \mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_{i+k}\rangle=\begin{cases}(\alpha'\alpha'')^{(k-1)/2}\alpha',\\ \alpha''(\alpha'\alpha'')^{(k-1)/2},\end{cases} \qquad k \text{ нечетное},$$

где $\alpha'=\cos\theta'$ и $\alpha''=\cos\theta''$. Выполняя суммирования, подобные приведенным выше, и сохраняя члены только в пределе для $n\to\infty$, легко получить [12]

$$C_\infty=\frac{(1+\alpha')(1+\alpha'')}{1-\alpha'\alpha''}. \tag{1.24}$$

Эта цепь более строго рассмотрена в гл. 4. Здесь она приведена лишь в иллюстративных целях.

Приведенная выше процедура может быть применена к более сложным цепям, например к полипептидам, к целлюлозе, и к цепям с двойными связями (такими, как $-CH_2-CH=CH-CH_2-$), рассматриваемым в приближении свободного вращения вокруг единичных связей остова цепи. Однако в этих случаях вычисления становятся утомительными, и рассмотрение таких цепей лучше проводить с помощью методов, развитых в последующих главах. Эти методы не требуют принятия предположения о свободном вращении, которое редко допустимо с физической точки зрения.

§ 8. КОРРЕЛЯЦИЯ СОСЕДЕЙ В РЕАЛЬНЫХ ЦЕПЯХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ ВЕКТОРОВ СВЯЗЕЙ

В реальных цепных молекулах имеется сильная взаимная корреляция векторов связей в том смысле, что направление данной связи зависит от направления ее соседей в главной цепи. Эта корреляция в первую очередь обусловлена ограничениями, накладываемыми на валентные углы $\pi - \theta_i$, характеристические значения которых лежат в узких пределах. Если преобладает свободное вращение, ограничения, накладываемые на θ_i, приводят к непосредственной корреляции ближайших связей, т. е. $\mathbf{l}_{i-1}$ и $\mathbf{l}_i$. Аналогичная корреляция, обусловленная углом θ_{i+1}, существует между связями $\mathbf{l}_i$ и $\mathbf{l}_{i+1}$ и т. д.

Заторможенность внутреннего вращения, всегда существующая в реальных цепях, увеличивает протяженность корреляции между направлениями связей. Это очевидно из фиг. 2. Направление связи $i+1$ зависит не только от направления связи i, что обусловлено углом θ_i, но также и от направления связи $i-1$ через посредство двугранного угла φ_i между плоскостями, определяемыми соответственно парами связей $i-1$, i и i, $i+1$. Вследствие тормозящего потенциала вращения вокруг связи i угол φ_i не может принимать с равной вероятностью любое значение от 0 до 2π. Взаимозависимость направлений связей одинакова как для последующих связей, так и для связей, которые можно считать предшествующими, что объясняется произвольным порядком нумерации, принятым, например, на фиг. 2. Так, связь $i+1$ коррелирует также со связями $i+2$ и $i+3$.

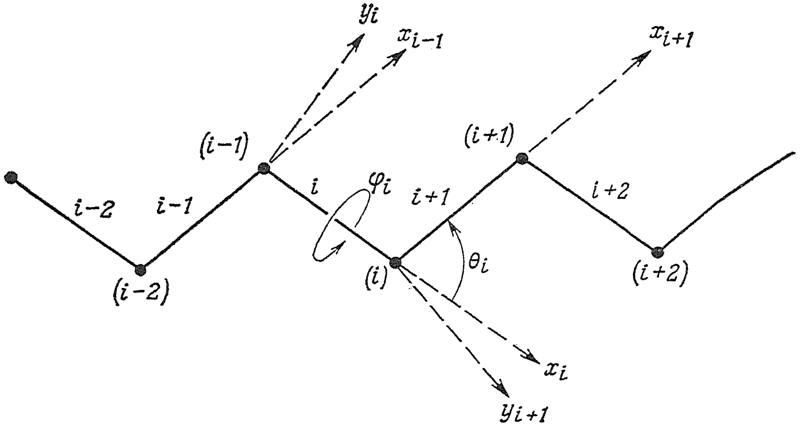
В большинстве цепных молекул *угол поворота* вокруг данной связи зависит от вращений вокруг связей, являющихся ее ближайшими соседями с обеих сторон. Эта корреляция обусловлена зависимостью потенциала вращения вокруг данной связи i от углов поворота φ_{i-1} и φ_{i+1} соседних связей. Если такого рода взаимозависимость вращений является преобладающей, как это обычно и имеет место (см. гл. 3), то прямая корреляция осуществляется между векторами связей, разделенными двумя связями. Это легко видеть на моделях или диаграммах, подобных фиг. 2.

Эффективная протяженность корреляции может быть, конечно, значительно больше, так как взаимодействие передается от одной группы соседей к другой.

Мы не будем здесь проводить исчерпывающее рассмотрение таких корреляций между соседями; этой проблеме в значительной степени посвящены последующие главы. Цель настоящей главы — нахождение соотношений для цепей, в которых потенциалы внутреннего вращения зависят только от параметров рассматриваемой

связи. Тем не менее здесь следует ознакомиться с общими методами рассмотрения геометрических соотношений между соседними связями, различным образом взаимодействующими друг с другом. Эти соотношения приложимы к любым цепным молекулам. Они применяются ниже в этой главе, и мы будем широко пользоваться ими в последующих главах.

Для построения схемы расчета искомого скалярного произведения $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ необходимо определить декартову систему координат, или систему отсчета, для каждой связи в цепи [7, 13]. Для этого ось x_i системы координат связи i выбирают вдоль связи i, как показано на фиг. 3. Ось y_i лежит в плоскости связей $i - 1$ и i, а положительное направление оси выбирается таким образом, чтобы ее проекция



Фиг. 3. Декартовы системы координат, произвольно определенные для последовательных связей цепи.

Оси z, не показанные на фигуре, перпендикулярны плоскости, и их направления меняются при переходе от одной системы отсчета к следующей.

на x_{i-1} была положительной. Направление оси z_i задается правой системой декартовых координат. Так, в плоской *транс*-конформации с $\varphi_i = 0$ для всех i все оси z перпендикулярны плоскости чертежа и направлены попеременно вверх и вниз.

Пусть ортогональная матрица $\mathbf{T}_i$ при умножении слева на вектор $\mathbf{v}$ с составляющими v_x, v_y, v_z, выраженными в системе отсчета $i + 1$, преобразует его в вектор $\mathbf{v}'$ в системе отсчета i, т. е.

$$\mathbf{v}' = \mathbf{T}_i \mathbf{v},$$

где $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$ представлены в виде столбцов. Матрица $\mathbf{T}_i$ имеет вид (см. приложение Б)

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i\cos\varphi_i & -\cos\theta_i\cos\varphi_i & \sin\varphi_i \\ \sin\theta_i\sin\varphi_i & -\cos\theta_i\sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix}. \quad (1.25)$$

Мы будем широко пользоваться этой матрицей в следующих главах.

Теперь можно найти скалярное произведение векторов связей $\mathbf{l}_i$ и $\mathbf{l}_j$, входящих в выражение (1.3). Мы принимаем, что $j > i$. Последовательно преобразуя вектор $\mathbf{l}_j$ от системы отсчета одной из промежуточных связей к системе отсчета предшествующей связи, мы получаем для этого вектора в системе связи i выражение

$$\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-2}\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j,$$

где $\mathbf{l}_j$ в собственной системе координат имеет вид вектора-столбца

$$\mathbf{l}_j = \begin{bmatrix} l_j \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_j \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.26)$$

Здесь и всюду ниже l_j — абсолютное значение вектора $\mathbf{l}_j$. Вектор $\mathbf{l}_i$ в своей системе координат выражается аналогичным образом. Пусть $\mathbf{l}_i^T$ — транспонированный вектор $\mathbf{l}_i$ (т. е. $\mathbf{l}_i$, представленный в виде вектора-строки). Скалярное произведение $\mathbf{l}_i$ на $\mathbf{l}_j$ имеет вид $\mathbf{l}_i^T \cdot \mathbf{l}_j$, где $\mathbf{l}_j$ выражено в той же системе координат, что и $\mathbf{l}_i$ [1]). Следовательно [7, 13],

$$\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j = \mathbf{l}_i^T (\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1})\,\mathbf{l}_j, \quad (1.27)$$

$$\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j = l_i l_j [1\ 0\ 0] (\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1}) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_i l_j (\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1})_{11}, \quad (1.28)$$

где индекс обозначает элемент 1, 1 матричного произведения.

Средняя проекция связи i на единичный вектор вдоль связи j выражается элементом 1, 1 матричного произведения, усредненного по всем конфигурациям. Таким образом [7, 13],

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = l_i l_j \langle \mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1} \rangle_{11}, \quad (1.29)$$

где угловые скобки, как и выше, обозначают статистическое среднее по всем конфигурациям цепи. Среднее значение произведения ортогональных (преобразующих оси) матриц в выражении (1.29) фор-

[1]) Один и тот же символ $\mathbf{l}$ служит для обозначения как вектора, так и его представления в виде столбца. В левой части соотношения (1.27) он применяется в первом смысле, а в правой части — во втором смысле. Двойственная роль этого символа будет встречаться и в дальнейшем. Это не может привести к недоразумениям, так как из контекста очевидно, какое именно представление имеется в виду.

мально представляется как

$$\langle \mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1} \rangle = \frac{\int \ldots \int (\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1}) \exp\left[-E\{\mathbf{l}\}/RT\right] d\{\mathbf{l}\}}{\int \ldots \int \exp\left[-E\{\mathbf{l}\}/RT\right] d\{\mathbf{l}\}}. \quad (1.30)$$

Здесь $E\{\mathbf{l}\}$ — энергия конфигурации $\{\mathbf{l}\}$, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Интегралы берутся по всем углам вращения. Интегрирование в числителе относится к каждому из элементов матричного произведения. В гл. 3 и 4 эти интегралы будут заменены соответствующими суммами, которые вычисляются строгими и широко применимыми методами.

Приведенные выше выражения пригодны с небольшими изменениями для вычисления скалярных произведений любой пары векторов, относящихся к связям i и j. Предположим, что $\mathbf{m}_i$ и $\mathbf{m}_j$ — два таких вектора, однозначно определенных в соответствующих системах отсчета связей i и j. Иными словами, представление каждого вектора в его системе отсчета не зависит от конфигурации цепи. Векторы $\mathbf{m}_i$ и $\mathbf{m}_j$, например, могут быть дипольными моментами соответствующих связей и жестко присоединенных заместителей. Тогда

$$\langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle = \mathbf{m}_i^T \langle \mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1} \rangle \mathbf{m}_j. \quad (1.31)$$

Выражения (1.25)—(1.31) имеют совершенно общий характер. В них не содержится никаких допущений о взаимозависимости или независимости потенциалов вращения. В самом деле, валентные углы $\pi - \theta_i$ могут считаться переменными в этих выражениях. Только длины связей l предполагаются постоянными, что подразумевается в выражении (1.29).

Хотя матрица преобразования, описываемая выражением (1.25), применима к любой линейной цепи и зависит только от описанного выше способа определения систем координат, в некоторых случаях могут оказаться предпочтительными другие способы определения систем координат. Например, полипептидные цепи оказывается удобным рассматривать с помощью «эффективных связей», каждая из которых охватывает полужесткую пептидную группу (гл. 7). Угол между двумя последовательными эффективными связями зависит от углов вращения вокруг двух действительных связей. Следовательно, альтернативная схема, рассматривающая соотношение между одной пептидной группой (т. е. эффективной связью и ее соседями), оказывается более удобной, чем схема, представленная выражением (1.25). Не касаясь деталей, которые рассматриваются в дальнейшем, мы просто отметим, что матрица $\mathbf{T}_i$, преобразующая вектор от системы отсчета связи (или эффективной связи) $i+1$ к системе связи i, всегда может быть определена таким образом, чтобы она была функцией только геометрических параметров, таких, как θ_i и φ_i (или $\mathbf{l}_i$), соответствующих корреляции связи $i+1$ со связью i. Эти предварительные замечания предлагаются здесь, чтобы придать более широкий смысл следующему параграфу.

§ 9. ЦЕПИ С РАЗДЕЛЯЕМЫМИ КОНФИГУРАЦИОННЫМИ ЭНЕРГИЯМИ

Пусть конфигурационная энергия $E\{\mathbf{l}\}$ рассматриваемой цепи разделяется на сумму энергий E_i, причем каждый такой вклад в энергию определяется конформацией каждой скелетной связи i по отношению к ее соседям (конечные связи $i=1$ и $i=n$ исключаются). Поскольку l_i считается постоянной, конформационная энергия связи i обозначается $E_i(\theta_i, \varphi_i)$ и, согласно принятому допущению аддитивности энергии (обычно несправедливому, см. гл. 3),

$$E\{\mathbf{l}\} = \sum_{i=1}^{n=1} E_i(\theta_i, \varphi_i), \tag{1.32}$$

где $E_1 = E_1(\theta_1)$, так как угол φ_1 не определен. Если, как предполагается в следующем параграфе, валентные углы тоже фиксированы, то

$$E\{\mathbf{l}\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i), \tag{1.33}$$

где $E_i(\varphi_i)$ — потенциал внутреннего вращения связи i. Вероятность того, что угол поворота φ_i находится между φ_i и $\varphi_i + d\varphi_i$, равна

$$p(\varphi_i)\, d\varphi_i = z_i^{-1} \exp\left[-\frac{E_i(\varphi_i)}{RT}\right] d\varphi_i, \tag{1.34}$$

где E_i — энергия на 1 *моль*, а $z_i = z_i(T)$ — *вращательная статистическая сумма связи*, определенная как

$$z_i = \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-E_i(\varphi_i)}{RT}\right] d\varphi_i. \tag{1.35}$$

Более строго $E_i(\varphi_i)$ можно определить как потенциал средней силы в статистической системе. Очень важно, что $p(\varphi_i)$ зависит только от φ_i, как это следует из постулированной независимости потенциалов внутреннего вращения.

Аддитивность конфигурационной энергии, выражаемая соотношениями (1.32) или (1.33), совместно с тем фактом, что преобразование $\mathbf{T}_h$ от системы отсчета связи $h+1$ к системе связи h является функцией только углов θ_h и φ_h, определяющих ориентацию связи $h+1$ относительно h, позволяет разделить интегралы в числителе и в знаменателе выражения (1.30) на произведение отдельных интегралов для каждой связи. Таким образом, при этих условиях выражение (1.30) можно заменить произведением отношений

$$\langle \mathbf{T}_h \rangle = \frac{\int \mathbf{T}_h \exp\left[-E_h(\mathbf{l}_h)/RT\right] d\mathbf{l}_h}{\int \exp\left[-E_h(\mathbf{l}_h)/RT\right] d\mathbf{l}_h}. \tag{1.36}$$

Поскольку величина l_h фиксирована, $d\mathbf{l}_h$ можно заменить на $\sin\theta_h \times \times d\theta_h\, d\varphi_h$ с пределами интегрирования от 0 до π и от 0 до 2π соответственно. Если же θ_h также фиксировано, то $d\mathbf{l}_h$ можно заменить на $d\varphi_h$; тогда

$$\langle \mathbf{T}_h \rangle = \frac{\int\limits_0^{2\pi} \mathbf{T}_h \exp\left[-E_h(\varphi_h)/RT\right] d\varphi_h}{\int\limits_0^{2\pi} \exp\left[-E_h(\varphi_h)/RT\right] d\varphi_h}. \tag{1.37}$$

Во всяком случае, постулированная независимость потенциалов внутреннего вращения (или аддитивность конфигурационной энергии) позволяет представить среднее от произведения матриц $\mathbf{T}$ как произведение средних от отдельных матриц, т. е.

$$\langle \mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{j-1} \rangle = \prod_{h=i}^{j-1} \langle \mathbf{T}_h \rangle. \tag{1.38}$$

Здесь усредненная матрица преобразования отдельной связи дается либо выражением (1.36), либо выражением (1.37).

Описанное разделение на множители, основанное на аддитивности энергии (или потенциала средней силы), позволяет сильно упростить рассмотрение различных свойств цепных молекул. Однако случаи, в которых такое разделение допустимо, представляют собой скорее исключение, чем правило.

Рассмотрим *простую цепь*, состоящую из одинаковых атомов главной цепи и одинаковых связей. Тогда можно опустить индекс i, за исключением тех случаев, когда требуется определить номер связи в последовательности. Пусть вектор $\mathbf{m}$ жестко соединен с каждой связью. Выражение для этого вектора в системе отсчета рассматриваемой связи инвариантно относительно конфигурации цепи. Вектор $\mathbf{m}$ может представлять собой вектор связи $\mathbf{l}$ или может не быть им. Далее, пусть $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{m}_i$ — сумма всех моментов $\mathbf{m}$. В этом случае усредненные матрицы преобразования $\langle \mathbf{T}_i \rangle$ одинаковы для всех i. Следовательно,

$$\frac{\langle M^2 \rangle}{nm^2} = 1 + \frac{2}{nm^2} \sum_{i<j} \mathbf{m}^T \langle \mathbf{T} \rangle^{j-i} \mathbf{m} =$$

$$= 1 + \frac{2}{nm^2} \mathbf{m}^T \left[\sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \langle \mathbf{T} \rangle^k \right] \mathbf{m}. \tag{1.39}$$

Ряды с $\langle \mathbf{T} \rangle^k$ и $k \langle \mathbf{T} \rangle^k$ можно суммировать точно так же, как и соответствующие ряды по степеням скалярных величин. Например,

$$\sum_{1}^{n-1} \langle \mathbf{T}^k \rangle = (\langle \mathbf{T} \rangle - \langle \mathbf{T} \rangle^n)(\mathbf{E} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1}, \tag{1.40}$$

где E — единичная матрица. Результат суммирования ряда в выражении (1.39) можно непосредственно получить из выражения (1.20). Он имеет вид

$$\frac{\langle M^2\rangle}{n} = \mathbf{m}^T\Big[(\mathbf{E}+\langle\mathbf{T}\rangle)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1} - \frac{2\langle\mathbf{T}\rangle}{n}(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle^n)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-2}\Big]\mathbf{m}. \tag{1.41}$$

Для длинных цепей достаточно использовать выражение

$$\left(\frac{\langle M^2\rangle}{n}\right)_{n\to\infty} = \mathbf{m}^T(\mathbf{E}+\langle\mathbf{T}\rangle)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1}\mathbf{m}. \tag{1.42}$$

Если m считать вектором связи l, выраженным в своей собственной системе координат соотношением (1.26), тогда предыдущий результат принимает вид

$$C_n \equiv \frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2} = \Big[(\mathbf{E}+\langle\mathbf{T}\rangle)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1} - \frac{2\langle\mathbf{T}\rangle}{n}(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle^n)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-2}\Big]_{11} \tag{1.43}$$

и

$$C_\infty \equiv \lim_{n\to\infty}\left[\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right] = [(\mathbf{E}+\langle\mathbf{T}\rangle)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1}]_{11}, \tag{1.44}$$

где индекс у скобок обозначает элемент 1, 1.

Соответствующее отношение для среднего квадрата радиуса инерции, получаемое подстановкой выражения (1.43) в (1.11) [см. вывод выражения (1.22)], имеет вид

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2} = \frac{n+2}{6(n+1)}[(\mathbf{E}+\langle\mathbf{T}\rangle)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-1}]_{11} - \frac{[\langle\mathbf{T}\rangle(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-2}]_{11}}{n+1} + \frac{2[\langle\mathbf{T}\rangle^2(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-3}]_{11}}{(n+1)^2} - \frac{2[\langle\mathbf{T}\rangle^3(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle^n)(\mathbf{E}-\langle\mathbf{T}\rangle)^{-4}]_{11}}{n(n+1)^2}. \tag{1.45}$$

Это выражение, конечно, сводится к выражению (1.22), если $\langle\mathbf{T}\rangle$ можно заменить скалярной величиной $\alpha = \cos\theta$.

Соотношения (1.39)—(1.45) приложимы к любой цепи, для которой допустимо раздельное усреднение матриц T. Они выполняются независимо от природы геометрических ограничений, накладываемых на соединения связей. Аддитивность энергии, согласно соотношению (1.32), является необходимым и достаточным условием.

§ 10. ЦЕПИ С ФИКСИРОВАННЫМИ ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ И НЕЗАВИСИМЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ СВЯЗЕЙ

Рассмотрим теперь особый случай цепи, в которой углы между связями фиксированы, и потенциал, определяющий вращение вокруг связи i, зависит только от φ_i. Мы принимаем, кроме того, что этот потенциал $E_i(\varphi_i)$ симметричен, т. е. что $E_i(-\varphi_i) = E_i(\varphi_i)$. В цепи, лишенной асимметричных центров, например в такой, как —CHR—, это условие обязательно выполняется, что очевидно из анализа простых моделей или из фиг. 2.

Для цепей с симметричным потенциалом внутреннего вращения $\langle \sin\varphi_i \rangle = 0$; следовательно, согласно выражению (1.25),

$$\langle \mathbf{T}_i \rangle = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \langle\cos\varphi_i\rangle & -\cos\theta_i\langle\cos\varphi_i\rangle & 0 \\ 0 & 0 & -\langle\cos\varphi_i\rangle \end{bmatrix}. \qquad (1.46)$$

Соотношение (1.37) привлекается лишь для получения среднего значения $\cos\varphi_i$. Если вращение не заторможено, т. е. если $E_i(\varphi_i) = \mathrm{const}$, то $\langle\cos\varphi_i\rangle = 0$, и выражение (1.46) сводится к

$$\langle \mathbf{T}_i \rangle = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \qquad (1.47)$$

Последующие выводы относятся к простым цепям, состоящим из $n+1$ одинаковых скелетных атомов, соединенных n связями, которые идентичны во всем, за исключением порядкового номера в цепи [1]). Следовательно, индекс i можно опустить. Тогда подстановка выражения (1.47) в (1.43) и (1.45) приводит к выражениям (1.20) и (1.22) соответственно для цепей со свободным вращением. Этот переход легко доказать, если заметить, что, согласно (1.47), элемент 1, 1 в $\langle \mathbf{T} \rangle^k$ равен $(\cos\theta)^k = \alpha^k$.

Подстановка выражения (1.46) для $\langle \mathbf{T} \rangle$ в (1.44) непосредственно приводит к важному результату, впервые полученному Ока [13] (см. также [14, 15]),

$$C_\infty = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\,\frac{1+\langle\cos\varphi\rangle}{1-\langle\cos\varphi\rangle} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}\,\frac{1+\eta}{1-\eta}, \qquad (1.48)$$

---

[1]) В результате усреднения связи $i+1$ по всем углам вращения получается не только ее проекция на связь i, как в случае свободного вращения, но также составляющая, перпендикулярная связи i и лежащая в плоскости связей $i-1$ и i. Если, как было принято, потенциал внутреннего вращения симметричен, то усредненная составляющая, перпендикулярная этой плоскости, будет равна нулю. Таким образом, можно понять корреляцию связей $i+1$ и $i-1$ (см. § 8), обусловленную $E_i(\varphi_i)$.

где, как и раньше, $\alpha = \cos\theta$ и $\eta = \langle\cos\varphi\rangle$. Это — общее выражение для характеристического отношения симметричной цепи с большими n, состоящей из одинаковых связей, в случае независимых потенциалов внутреннего вращения. При свободном вращении $\eta = 0$, и (1.48) сводится к выражению (1.21).

Несколько труднее получить полное выражение (1.43) для цепей конечной длины через скалярные параметры [11, 15]. Это можно выполнить, если сначала диагонализировать матрицу $\langle\mathbf{T}\rangle$ (1.46) (см. приложение Б). Для этого положим $\mathbf{B}\langle\mathbf{T}\rangle\mathbf{A} = \Lambda$, где $\Lambda = \operatorname{diag}\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — диагональная матрица собственных значений λ_k матрицы $\langle\mathbf{T}\rangle$, и $\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}$ — матрица собственных векторов матрицы $\langle\mathbf{T}\rangle$. Собственные значения (см. приложение Б), полученные из векового уравнения для $\langle\mathbf{T}\rangle$, имеют вид [13, 16]

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\alpha(1-\eta) \pm \sqrt{\alpha^2(1-\eta)^2 + 4\eta}\right], \qquad (1.49)$$

$$\lambda_3 = -\eta.$$

Подстановка $\langle\mathbf{T}\rangle = \mathbf{A}\Lambda\mathbf{B}$ в (1.43) и обычные сокращения, следующие из $\mathbf{AB} = \mathbf{E}$, приводят к выражению

$$C_n = \left\{\mathbf{A}\left[(\mathbf{E}+\Lambda)(\mathbf{E}-\Lambda)^{-1} - \frac{2}{n}\Lambda(\mathbf{E}-\Lambda^n)(\mathbf{E}-\Lambda)^{-2}\right]\mathbf{B}\right\}_{11}. \qquad (1.50)$$

Элемент 1, 1 может быть получен умножением (1.50) слева на [1 0 0] и умножением справа на соответствующий столбец. Выполнение этих операций дает

$$C_n = \sum_{k=1,2,3} A_{1k}B_{k1}\left[\frac{1+\lambda_k}{1-\lambda_k} - \frac{2\lambda_k(1-\lambda_k^n)}{n(1-\lambda_k)^2}\right], \qquad (1.51)$$

где A_{1k} и B_{k1} — элементы матриц $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$.

Из матрицы $\mathbf{A}$ и обратной ей матрицы $\mathbf{B}$ (см. приложение Б) находим

$$A_{11}B_{11} = \frac{\alpha-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2} = \frac{\alpha\eta+\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2},$$

$$A_{21}B_{21} = \frac{\alpha-\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1} = \frac{\alpha\eta+\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1}, \qquad (1.52)$$

$$A_{13}B_{31} = 0.$$

Суммирование первых членов в скобках в (1.51), очевидно, дает предельный результат при $n = \infty$. Подстановка выражений (1.52) в эту часть суммы после соответствующих преобразований дает, как и следовало ожидать, выражение (1.48). Поэтому окончательный результат подстановки (1.52) в (1.51) может быть записан в виде

$$C_n = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}\,\frac{1+\eta}{1-\eta} - \frac{\alpha\eta+\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}P_1 + \frac{\alpha\eta+\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}P_2, \qquad (1.53)$$

где

$$P_k = \frac{2\lambda_k}{n} \frac{1-\lambda_k^n}{(1-\lambda_k)^2}, \qquad k = 1, 2. \tag{1.54}$$

Выражения, эквивалентные (1.53), получил Бенуа [11, 15], а также Волькенштейн и Птицын [16, 17]. Очевидно сходство этих выражений с (1.20): P_k аналогично второму члену в (1.20), где α заменено на λ_k. В случае свободного вращения $\eta = 0$, $\lambda_1 = \alpha$, $\lambda_2 = 0$, $P_2 = 0$ и (1.53) сводится к (1.20).

Такое же рассмотрение радиуса инерции [11] дает

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2} = \frac{1}{6} \frac{n+2}{n+1} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} - \frac{\alpha\eta+\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2} Q_1 + \frac{\alpha\eta+\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2} Q_2, \tag{1.55}$$

где

$$Q_k = \frac{\lambda_k}{(n+1)(1-\lambda_k)^2} - \frac{2\lambda_k^2}{(n+1)^2(1-\lambda_k)^3} + \frac{2\lambda_k^3(1-\lambda_k^n)}{n(n+1)^2(1-\lambda_k)^4}. \tag{1.56}$$

Здесь также очевидно соответствие с выражением (1.22) для свободного вращения; при этом λ_k в Q_k выполняет роль α в последних трех членах выражения (1.22). Для больших n

$$\left(\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty = \frac{1}{6} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta}, \tag{1.57}$$

что подтверждает широкую применимость соотношения (1.17).

Соотношения (1.49) и (1.53)—(1.56) позволяют строго вычислить $\langle r^2\rangle_0$ и $\langle s^2\rangle_0$ для цепей любой длины, состоящих из одинаковых связей с взаимно независимыми потенциалами внутреннего вращения, симметричными относительно $\varphi = 0$. Зависимость полученных таким способом $\langle r^2\rangle_0/nl^2$ и $\langle s^2\rangle_0/nl^2$ от n рассматривается в гл. 8 совместно с аналогичными соотношениями для цепей с взаимосвязанными потенциалами внутреннего вращения.

Если главная цепь состоит из двух или более сортов атомов, то можно ожидать, что имеются соответствующие различия в валентных углах и потенциалах внутреннего вращения связей. Эти различия проявляются в матрицах преобразования $\langle \mathbf{T}_i\rangle$ для разных пар связей цепи. Процедуры суммирования, примененные выше для цепей, состоящих из связей, характеризуемых одинаковыми усредненными матрицами преобразования $\langle \mathbf{T}\rangle$, в общем случае не легко применить к рассмотрению цепей, включающих много типов связей. Однако если цепь описывается периодически повторяющейся группой, например

$$(-CH_2-CH_2-O-)_x$$

или

$$[-(CH_2)_5CO-NH-]_x,$$

то описанные выше методы, вообще говоря, применимы, хотя практические расчеты существенно усложняются. В первом примере

требуются три матрицы $\langle \mathbf{T} \rangle$, и они повторяются циклически в преобразованиях, переводящих $\mathbf{l}_j$ в систему координат $\mathbf{l}_i$. Так, член $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ включает произведение повторяющихся триад матриц $\langle \mathbf{T} \rangle$ в степени, определяемой целым числом промежуточных единиц. Дополнительные связи, которые завершают последовательность от i к j, определяют дополнительные множители $\langle \mathbf{T} \rangle$. В этом случае суммирование членов $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ должно проводиться отдельно для каждого класса пар связей из нескольких имеющихся типов связей. Если в цепи нет регулярно повторяющейся последовательности, состоящей из двух или более разновидностей связей, то трудности чрезвычайно возрастают, и в этом случае данный метод не эффективен.

Разработанные впоследствии методы, учитывающие зависимость друг от друга потенциалов внутреннего вращения, оказываются легко применимыми для рассмотрения цепей, состоящих из связей разного типа. Эти методы позволяют рассматривать даже цепи, лишенные циклически повторяющегося порядка. Поэтому дальнейшее рассмотрение более сложных цепных структур отложим до их анализа в лучшем приближении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maxwell J. C.*, Phil. Mag., (4) **19**, 19 (1860).
2. *Guggenheim E. A.*, Elements of the Kinetic Theory of Gases, New York, 1960.
3. *Maxwell J. C.*, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 157, 49 (1867).
4. *Isihara A.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 5, 201 (1950); Journ. Polymer Sci., 8, 573 (1952); *Debye P.*, *Bueche F.*, Journ. Chem. Phys., 20, 1337 (1952).
5. *Debye P.*, Journ. Chem. Phys., **14**, 636 (1946).
6. *Kuhn W.*, Kolloid-Zs., 76, 258 (1936); 87, 3 (1939).
7. *Eyring H.*, Phys. Rev., 39, 746 (1932).
8. *Wall F. T.*, Journ. Chem. Phys., **11**, 67 (1943).
9. *Kuhn W.*, Kolloid-Zs., 68, 2 (1934).
10. *Sack R. A.*, Nature, **171**, 310 (1953).
11. *Benoit H.*, *Doty P. M.*, Journ. Phys. Chem., 57, 958 (1953).
12. *Flory P. J.*, *Mandelkern L.*, *Kinsinger J. B.*, *Shultz W. B.*, Journ. Am. Chem. Soc., **74**, 3364 (1952).
13. *Oka S.*, Proc. Math. Soc. Japan, **24**, 657 (1942).
14. *Taylor W. J.*, Journ. Chem. Phys., 15, 412 (1947); **16**, 257 (1948); *Kuhn H.*, Journ. Chem. Phys., 15, 843 (1947).
15. *Benoit H.*, Journ. Chim. Phys., **44**, 18 (1947).
16. *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.
17. *Волькенштейн М. В.*, *Птицын О. Б.*, Доклады АН СССР, 78, 657 (1951); ЖФХ, 26, 1061 (1952).
18. *Porod G.*, Journ. Polymer Sci., **10**, 157 (1953).

Глава 2

КЛУБКООБРАЗНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

§ 1. ПРЕИМУЩЕСТВЕННАЯ КОНФОРМАЦИЯ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ КЛУБОК

В длинной цепной молекуле в результате вращений вокруг единичных связей остова осуществляется множество различных конформаций. Возникает необходимость установить, какая из них наиболее устойчива. Для этого требуется выразить энергию как функцию множества переменных, характеризующих конфигурацию, и затем найти такую комбинацию этих переменных, которая минимизирует энергию. Эта задача, которая сначала кажется неразрешимой, при дальнейшем анализе упрощается, благодаря тому что преимущественная (предпочтительная) конфигурация цепи, состоящей из одинаковых повторяющихся групп, представляет собой, за редким исключением, конфигурацию, в которой все повторяющиеся группы принимают одну и ту же конформацию. Поэтому конфигурация цепи в целом соответствует простой геометрической структуре, например плоскому зигзагу или одной из различных спиральных конформаций. Таким образом, преимущественная конформация обязательно является симметричной. Следовательно, изучение всех конфигураций цепи в целом обычно сводится к анализу конформации одной группы, с должным учетом ее связи с соседними единицами в цепи, когда все они принимают одну и ту же конформацию.

Для априорного определения наиболее устойчивой формы необходимо знать соответствующую зависимость внутримолекулярной энергии группы в длинной цепи от конформации. Требуемые для этого потенциалы внутреннего вращения, которые в значительной степени определяются взаимодействиями между атомами и группами соседних мономеров, недоступны надежному количественному описанию (см. гл. 5). Анализ моделей, который желательно дополнить полуэмпирическими расчетами, может привести к определенным выводам относительно разрешенных конформаций, но лишь в редких случаях можно сделать однозначное заключение о наиболее устой-

чивой конформации на основе имеющихся сведений о внутримолекулярных энергиях вращений вокруг связей.

Эта процедура может быть с успехом обращена, если известна конформация цепи, находящейся в устойчивом кристаллическом состоянии. Если цепи расположены в кристалле параллельно, как это почти всегда имеет место (глобулярные белки представляют собой исключение), конфигурация цепи обязательно симметрична с эквивалентными группами в эквивалентных конформациях. Кроме того, эта конформация обычно близка к наиболее устойчивой конформации свободной молекулы, находящейся в растворителе и, следовательно, не подвергающейся действию соседей в кристалле. Таким образом, знание конформации в кристалле дает ключ к нахождению наиболее устойчивой формы и внутримолекулярных потенциалов, влияющих на внутренние вращения.

Случайная клубкообразная конфигурация, или скорее множество конфигураций, в совокупности обозначаемых этим термином, представляет собой противоположный крайний случай. Разности энергий различных вращательных конформаций относительно данной связи обычно порядка RT. Следовательно, в отсутствие ограничений, накладываемых соседними молекулами в упорядоченной кристаллической решетке, должны возникать многочисленные отклонения от предпочтительной конформации. По этой причине конфигурация молекулы, находящейся в разбавленном растворе, лишена определенной геометрической формы и, по крайней мере на первый взгляд, мало напоминает предпочтительную конформацию[1]). Аналогично конфигурации системы цепных молекул при высокой плотности, как, например, в концентрированном растворе или в аморфном (некристаллическом) состоянии, включают большое число разнообразных нерегулярных форм.

Такие пространственные конфигурации, которые не характеризуются периодическим повторением конформации связей вдоль цепи, называют клубкообразными конфигурациями. Они составляют подавляющее большинство всех возможных конфигураций длинной цепной молекулы. Со статистической точки зрения можно считать, что клубкообразные конфигурации включают *все* конфигурации, в том числе и те немногие, которые можно классифицировать как регулярные конформации и одна из которых является предпочтительной. Каждая из огромного числа конфигураций свободной молекулы обычно обладает очень малой вероятностью существования по сравнению со всеми другими вместе взятыми. Следовательно, в отсутствие особых условий (таких, как существование кристаллической структуры или сильной корреляции между последовательными единицами в цепи, которая приводит к исключительной стабильности преиму-

---

[1]) Как мы увидим ниже, исключения имеют место среди некоторых биологических макромолекул и стереорегулярных синтетических полипептидов.

щественной спиральной формы, см. гл. 7) относительный вклад преимущественной конформации ничтожен.

Мы в основном будем рассматривать цепные молекулы в условиях, при которых они свободны от внешних ограничений, влияющих на их конфигурации. Поэтому клубок будет главным объектом нашего внимания в большинстве последующих глав. В частности, мы рассмотрим средние свойства свободных цепных молекул. Эти средние представляют свойства полного набора конфигураций, образующих клубок [1]).

§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА: ЭФФЕКТ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА

Аналогия между конфигурацией цепной молекулы и случайным блужданием, состоящим из шагов постоянной длины, отмечалась в § 5 предыдущей главы. Поскольку направление каждой связи частично коррелирует с направлениями ее соседей в цепи, *полуслучайное* блуждание, возможно, более соответствует аналогии с конфигурацией молекулярной цепи. Во всяком случае, корреляции, обусловленные валентными углами и потенциалами, тормозящими вращение вокруг связей, имеют ограниченную протяженность (см. стр. 26). Как ясно из рассмотренных в гл. 1 различных модельных цепей, корреляция между направлениями двух связей зависит от числа промежуточных связей. Так, для любой цепи с конечной конформационной гибкостью $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ уменьшается с ростом разности $|j - i|$, приближаясь к нулю при неограниченном росте $|j - i|$. Если бы корреляции между парой связей определялись лишь факторами, рассмотренными до сих пор, а именно валентными углами и потенциалами внутреннего вращения связей, то $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ уменьшалось бы экспоненциально с ростом $|j - i|$ для больших значений этой разности.

Конфигурации полимерной цепи в одном чрезвычайно важном отношении отличаются от случайных блужданий [определяемых, например, соотношением (1.18)]: траектория случайных блужданий может самопересекаться, в то время как для цепной молекулы это, очевидно, запрещено. Конечно, такие самопересечения траектории случайных блужданий, моделирующих полимерную цепную молекулу, происходят редко в том смысле, что для данного шага в случайных блужданиях вероятность пересечь другой шаг очень мала. Но все же общее число таких событий при очень большом числе шагов в среднем значительно превосходит единицу. Поэтому из общего

---

[1]) Термин *клубок* иногда означает частную модель, например свободно-сочлененную цепь или цепь со свободным вращением (см. гл. 1). Введенный здесь термин допускает более широкое применение. Он может применяться к реальным цепям, а не только к гипотетическим моделям.

числа конфигураций случайных блужданий только небольшая часть совершенно свободна от самопересечений и, следовательно, приемлема для реальной цепной молекулы. Поскольку в рассмотрении учитываются только последние конфигурации, а все остальные исключаются, средняя пространственная конфигурация реальной молекулы возмущена относительно моделирующих ее свободных блужданий. Средние размеры цепи (например, $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$) увеличиваются. Можно показать, что вклад в сумму в выражении (1.9) от членов $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ с большими разностями $|j - i|$ не обращается в нуль [1]). Другими словами, существуют корреляции дальнего порядка. Фактически именно взаимодействия пар мономерных единиц, находящихся далеко друг от друга в цепи, в основном обусловливают возмущение размеров цепи.

Проблема пространственной конфигурации длинной цепной молекулы естественным образом разделяется на две части, совершенно отличные друг от друга. Одна из них касается рассмотрения структуры связи и локальных взаимодействий между атомами и группами, являющимися близкими соседями в цепной последовательности. Эти взаимодействия мы называем взаимодействиями *ближнего порядка*. Другая часть проблемы имеет отношение к взаимодействиям *дальнего порядка*, т. е. к взаимодействиям единиц, удаленных друг от друга по цепи, хотя, конечно, близких друг к другу в пространстве. Чтобы выразить эти представления, мы обозначим через $\langle r^2 \rangle_0$ средний квадрат размеров (введенный в гл. 1), который был бы получен в отсутствие возмущений распределения эффектами дальнего порядка. По определению $\langle r^2 \rangle_0$ зависит только от взаимодействий ближнего порядка. Пусть α — множитель, характеризующий изменение линейных размеров средней конфигурации в результате эффектов дальнего порядка, т. е. α представляет собой линейное возмущение, обусловленное так называемым эффектом исключенного объема. Если $\langle r^2 \rangle$ — истинная величина второго момента r, то в соответствии с этими определениями

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0. \tag{2.1}$$

На этом этапе такое разделение двух эффектов является лишь формальным. Тем не менее это разделение свободно от неопределенности. Эффекты ближнего порядка в основном определяются взаимодействием между группами, разделенными лишь несколькими связями. «Объемные эффекты» дальнего порядка преимущественно зависят от взаимодействий между группами, разделенными большим числом

[1]) Величины отдельных произведений $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ стремятся к нулю с ростом $|j - i|$, но их совместный вклад в сумму в выражении (1.9) не обращается в нуль, когда цепь возмущена за счет эффекта исключенного объема. Эффект исключенного объема замедляет уменьшение $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ с ростом $|j - i|$. Вместо асимптотики, экспоненциальной по $-|j - i|$, эти члены убывают *приближенно* как $(|j - i|)^{-1+\varepsilon}$ для очень больших разностей $|j - i|$, где $0 < \varepsilon < 1/5$.

связей. Оказывается, что главное значение имеют взаимодействия дальнего порядка между мономерными единицами, разделенными числом связей, соизмеримым с общей длиной цепи n.

Невозмущенный средний размер цепи, выражаемый как $\langle r^2 \rangle_0$, можно вычислить из структурных данных, пользуясь при этом потенциалами внутреннего вращения. Этой задаче главным образом и посвящено последующее изложение. Но экспериментально определяют величину $\langle r^2 \rangle_0$ (или связанную с ней величину $\langle s^2 \rangle$). Здесь мы дадим общую основу для сравнения теоретических расчетов с экспериментальными результатами.

Эффекты дальнего порядка (или объемные эффекты) зависят не только от действительного объема мономерной единицы, но также и от ее взаимодействия с растворителем. Таким образом, возмущение конфигурации определяется не действительным объемом мономерной единицы, а эффективным общим объемом пары единиц, погруженных в данный растворитель [1]. Следовательно, α^2 заметно зависит от растворителя и в меньшей степени от температуры. Это обстоятельство еще больше затрудняет дело. Исключаются все надежды оценить α с помощью расчетов, проводимых на основе размеров структурных единиц, составляющих цепь.

Однако ситуация не столь неблагоприятна, как это может показаться из вышеприведенных замечаний. Эффективный объем мономерной единицы может быть и увеличен при растворении полимера в хорошем растворителе, и уменьшен выбором плохого растворителя, едва способного растворить полимер. Путем разумного выбора растворителя и температуры конечный объем мономерной единицы можно точно скомпенсировать взаимным притяжением единиц цепи при растворении в плохом растворителе. В таком случае эффективный объем равен нулю и эффект исключенного объема исчезает [1]; α равно единице и $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$.

Это положение в точности эквивалентно точке Бойля у реальных газов. При температуре Бойля отталкивание (исключенный объем) между парой молекул в точности компенсируется их взаимным притяжением. Интеграл исключенного объема для пары равен нулю, и реальный газ следует изотерме идеального газа вплоть до достаточно высоких давлений. Соответствующая «Θ-точка» раствора полимера, аналогичная точке Бойля для газа, может быть определена как температура, при которой второй вириальный коэффициент осмотического давления равен нулю; т. е. в Θ-точке осмотическое давление раствора подчиняется закону Вант-Гоффа вплоть до концентраций в несколько процентов. Имеются также другие экспериментальные способы точного определения Θ-точки [2, 3].

Исчезновение исключенного объема для пары мономерных единиц цепи в Θ-точке означает, что возмущение конфигурации также исчезает. Теория в этом смысле совершенно однозначна [3]. Таким образом, при соответствующем выборе условий эксперимента по опре-

делению размеров цепи можно избежать усложнений, возникающих из-за взаимодействий дальнего порядка в цепи. Обоснованность такой процедуры получила множество подтверждений после того, как она была предложена.

Хотя, вообще говоря, желательно непосредственное измерение размеров цепи в Θ-точке, проведение необходимых для этого опытов не всегда целесообразно. Результаты измерений, проведенных в хороших растворителях, где исключенный объем велик и конфигурация возмущена взаимодействиями дальнего порядка, можно привести к «идеальным» условиям, или условиям в Θ-точке, если воспользоваться надлежащими теоретическими методами. Экспериментальные результаты, полученные в Θ-точке или приведенные к Θ-точке, мы будем обозначать индексом нуль, например $\langle r^2 \rangle_0$ или $\langle s^2 \rangle_0$, в согласии с тем, как эти индексы были введены выше.

Расширение конфигурации большой линейной макромолекулы вследствие взаимодействий дальнего порядка характерно для условий, имеющихся в разбавленных растворах. При увеличении концентрации до такой степени, что возникает значительное взаимопроникновение клубков, расширение должно быть в значительной степени подавлено. Так, можно ожидать, что в блочном аморфном состоянии возмущения конфигурации исчезают. Эти утверждения следуют из простого, но неоспоримого теоретического рассмотрения [1, 3]. Однако они не поддаются простой экспериментальной проверке из-за трудностей, возникающих при определении молекулярных размеров при высоких концентрациях [4—6].

Хотя из теории следует, что объемные эффекты мало влияют на конфигурацию цепи в широком диапазоне концентраций, вызываемое ими возмущение становится максимальным при сильном разбавлении в хороших растворителях. Такие условия применяются в большинстве измерений физико-химических свойств полимеров, поэтому объемный эффект приобретает большое значение при исследованиях макромолекул.

Подводя итог, можно сказать, что интерпретация конфигурации линейной полимерной цепи, находящейся в разбавленном растворе, разделяется на две части, связанные с взаимодействиями ближнего и дальнего порядка. Первая из них определяется геометрическими параметрами l и θ, введенными в гл. 1, и потенциалами внутреннего вращения вокруг связей, учитывающими стерические взаимодействия между ближайшими по цепи атомами и группами. Вторая часть в основном зависит от взаимодействия удаленных друг от друга по цепи мономерных единиц. Эффект дальнего порядка может быть устранен в эксперименте с помощью описанных выше способов. Полученные таким образом невозмущенные размеры могут быть объяснены на основе ближнего порядка в рассматриваемой цепной молекуле. Именно этой стратегии мы и будем следовать.

Сделав эти общие замечания, мы заканчиваем рассмотрение эффекта исключенного объема, так как его детальный анализ лежит за рамками данной книги.

§ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

В настоящее время применяются два основных метода определения размеров макромолекул. Оба пригодны только для очень разбавленных растворов. В первом из них рассматривается угловая зависимость интенсивности света, рассеянного растворенными макромолекулами. Второй состоит в нахождении характеристической вязкости $[\eta]$, определяемой выражением

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c} \right). \tag{2.2}$$

Здесь $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость, или отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя, а c — концентрация, выраженная в весовых единицах на единицу объема; мы будем пользоваться единицами грамм/децилитр (*г/дл*). В методе диссимметрии рассеянного света интенсивность рассеянного излучения измеряется как функция концентрации и угла между падающим пучком и направлением наблюдения. Интенсивность рассеяния для чистого растворителя получают из данных о рассеянии света раствором. Другие поправки зависят от геометрии и оптических характеристик прибора и от поляризации рассеянного света. Отношение концентрации c к исправленной интенсивности $I(\vartheta)$ света, рассеянного под углом ϑ, обычно экстраполируют к бесконечному разбавлению, чтобы получить $[c/I(\vartheta)]_{c=0}$. Эти предельные отношения для различных углов представляют на графике в зависимости от $\sin^2(\vartheta/2)$. Наклон получаемой кривой при $\vartheta = 0$ прямо пропорционален среднему квадрату радиуса инерции $\langle s^2 \rangle$ (см. гл. 9). Средний квадрат расстояния между концами $\langle r^2 \rangle$ обычно можно вычислить из $\langle s^2 \rangle$. Например, для очень длинных цепей в невозмущенном состоянии, согласно выражению (1.17), $\langle r^2 \rangle_0 = 6 \langle s^2 \rangle_0$.

Если образец содержит макромолекулы с широким диапазоном молекулярных весов, как это часто имеет место, молекулярная гетерогенность может затруднять нахождение предельного наклона $c/I(\vartheta)$ как функции от $\sin^2(\vartheta/2)$. Даже если экстраполяция успешна, следует быть осторожным при рассмотрении окончательной величины $\langle s^2 \rangle$ в качестве соответствующей средней по распределению имеющихся видов макромолекул.

В методе рассеяния света имеется несколько источников ошибок — ложные оптические сигналы, молекулярная гетерогенность, неточности, связанные с двойной экстраполяцией по концентрациям

и по углам. Если молекула оптически анизотропна (т. е. если ее показатели преломления в разных направлениях заметно отличаются от среднего), то это может настолько влиять на поляризацию и интенсивность рассеянного излучения, что оказывается невозможно ввести простые поправки для углов рассеяния, отличных от $\vartheta = 90°$. По этой причине в некоторых случаях возникают большие ошибки [7], однако при значительных усилиях с помощью метода диссимметрии рассеянного света можно получить надежные результаты.

Основой вискозиметрического метода является соотношение

$$[\eta] = \frac{\Phi \langle r^2 \rangle^{3/2}}{M}, \tag{2.3}$$

предложенное несколько лет назад [1, 3] для клубкообразных полимеров большого молекулярного веса и с тех пор неоднократно подтвержденное. Здесь M — молекулярный вес и Φ — константа, которая предполагается одинаковой для всех систем. Если измерения проводятся для Θ-точки или если они соответственно исправлены, то это соотношение записывается в виде

$$[\eta]_\Theta = \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2}. \tag{2.4}$$

Для гомологов цепных молекул данного вида и достаточной длины (n больше, чем приблизительно 400 связей; см. ниже) невозмущенный второй момент $\langle r^2 \rangle_0$ пропорционален длине цепи и, следовательно, M. Таким образом, соотношение (2.4) можно переписать в виде

$$[\eta]_\Theta = K M^{1/2}, \tag{2.5}$$

где K — константа для данного ряда гомологов. Следовательно,

$$\left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)_\infty = \left(\frac{K}{\Phi} \right)^{2/3}. \tag{2.6}$$

Индекс ∞ указывает на то, что отношению приписывается его предельное значение.

Пропорциональность между $[\eta]_\Theta$ и $M^{1/2}$ в интервале изменения M на несколько порядков величины подтверждена многочисленными исследованиями. Возможная зависимость $(\langle r^2 \rangle_0/M)_\infty$ от растворителя отражена в коэффициенте K, однако в общем случае эффект растворителя незначителен. Константу K обычно можно считать характерной для данного ряда полимеров — гомологов (например, для полиметилена); применяемый растворитель может играть лишь второстепенную роль (см. ниже).

Согласно некоторым из наиболее тщательно выполненных критически интерпретированных опытов [7, 8], значение Φ, соответствую-

щее Θ-точке или ее окрестности [1]), равно $\sim 2{,}5\ (\pm\ 0{,}1)\cdot 10^{21}$ (r в *см* и $[\eta]$ в *дл/г*). Недавняя теоретическая работа [9] дает значение $\Phi = 2{,}66\cdot 10^{21}$. Мы примем промежуточное значение $2{,}6\cdot 10^{21}$, которое совпадает с опытными данными в пределах ошибки эксперимента и отклоняется от теоретического значения на величину, вероятно не превышающую неточность расчета.

В качестве основы для сравнения средних размеров различных клубкообразных цепей характеристическое отношение $C_n = \langle r^2\rangle_0/nl^2$, введенное в гл. 1, применяется чаще, чем отношение $\langle r^2\rangle_0/M$. Оно может быть, конечно, получено из $\langle r^2\rangle_0/M$. Так, в пределе для длинных цепей

$$C_\infty = \left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{M}\right)_\infty \frac{M_b}{l^2}, \tag{2.7}$$

где M_b — средний молекулярный вес на скелетную связь, или

$$C_\infty = \left(\frac{K}{\Phi}\right)^{2/3} \frac{M_b}{l^2}. \tag{2.8}$$

Напомним [см. выражение (1.13)], что в отсутствие корреляции между направлениями связей $\langle r^2\rangle_0$ имеет значение nl^2, т. е. nl^2 — средний квадрат расстояния между концами для цепи случайных блужданий n связей длиной l каждая. Таким образом, C_n, так же как и C_∞, выражает отношение фактического невозмущенного среднего квадрата r к его значению в отсутствие корреляции между направлениями связей при сохранении длины связей [2]).

---

[1]) Как показывают гидродинамические исследования, значение Φ зависит от *формы* пространственного распределения мономерных единиц в цепной молекуле. Объемные эффекты возмущают не только средние размеры молекулы, в меньшей степени они могут также искажать форму распределения. Следовательно, для того чтобы соотношение (2.3) выполнялось для систем, удаленных от Θ-точки, требуется некоторое уменьшение Φ, вызванное возмущением формы пространственного распределения. Настоящий анализ ограничивается значениями Φ, относящимися к невозмущенному пространственному распределению.

[2]) Другая величина, применяемая иногда для характеристики пространственных конфигураций цепных молекул, представляет собой отношение $\langle r^2\rangle_0/\langle r^2\rangle_{0,f}$, где $\langle r^2\rangle_{0,f}$ — невозмущенное среднее значение r^2, соответствующее свободному вращению. Это отношение выражает влияние торможения на вращения, но не учитывает влияния фиксированных валентных углов. Характеристическое отношение $\langle r^2\rangle_0/nl^2$ менее неопределенно и его легче вычислить из подходящих опытных данных для $\langle r^2\rangle_0$. В то время как длины связей обычно известны с достаточной точностью, валентные углы $\pi - \theta$ нередко известны лишь с точностью до нескольких градусов, что при вычислении $\langle r^2\rangle_{0,f}$ дает погрешность до 10% и более. Так, согласно соотношению (1.21), $(\langle r^2\rangle_{0,f}/nl^2)_\infty = 2{,}00$ для простой тетраэдрической цепи с $\theta = 70°53'$; если же $\theta = 68°$, то $(\langle r^2\rangle_{0,f}/nl^2)_\infty = 2{,}20$. Кроме того, расчет $\langle r^2\rangle_{0,f}$ для цепей сложной геометрической структуры часто затруднителен. Даже для простых цепей расчет для конечных n громоздок [см. (1.20)], и выражение экспериментальных результатов в виде $\langle r^2\rangle_0/\langle r^2\rangle_{0,f}$ делает неясной зависимость $\langle r^2\rangle_0$ от длины цепи.

Существуют другие гидродинамические методы определения $\langle r^2 \rangle$ или $\langle s^2 \rangle$. Измерение скорости седиментации или коэффициента диффузии макромолекул в разбавленном растворе дает коэффициент поступательного трения, из которого можно получить обе упомянутые выше величины для молекул с достаточно большим n. Эти методы более трудоемки, чем определение вязкости, и для интересующих нас целей не имеют преимуществ.

Экспериментальные значения характеристического отношения C_∞ для типичных полимеров приведены в табл. 1. Для всех полимеров, кроме полиизопропилакрилата, они получены из характеристической вязкости. Для полиизопропилакрилата приведены результаты, полученные методом диссимметрии рассеяния света. Для всех других полимеров в предпоследнем столбце приведены значения $K = [\eta]_\Theta / M^{1/2}$. Большая часть этих результатов получена непосредственными измерениями в Θ-растворителях. Растворитель и температура Θ указаны в третьем и четвертом столбцах. Те случаи, в которых вязкости были измерены в хороших растворителях, а затем вводилась поправка на возмущение (α^3) внутримолекулярными взаимодействиями дальнего порядка, отмечены звездочкой в третьем столбце.

Специфическое влияние растворителя на размеры невозмущенной цепи удивительно мало. Для полиметилена разброс значений C_∞ составляет только 3%, и приведенные данные подтверждаются в этом отношении результатами, полученными для ряда других Θ-растворителей этого полимера [23—25]. Для полистирола, поливинилацетата и изотактического полиметилметакрилата разброс значений C_∞ примерно такой же. Большие вариации для изотактического полипропилена частично могут объясняться влиянием температуры на невозмущенные размеры. Более низкое значение C_∞ для этого полимера в дифениловом эфире, если оно подтвердится, будет свидетельствовать о значительном влиянии растворителя. Полидиметилсилоксан, по-видимому, обладает заметно увеличенными невозмущенными размерами в смеси фторированных растворителей с исключительно низкой плотностью энергии когезии.

Поскольку специфическое влияние растворителей обычно очень мало, вполне допустимо считать, что величина K и соответствующие ей невозмущенные размеры являются характеристиками полимерной молекулы при данной температуре. Взаимодействия, определяющие конформационную энергию и, следовательно, средние размеры, очевидно, мало зависят от растворителя. Безусловно, имеются отклонения от этих общих положений. В этом отношении выделяются производные целлюлозы, не включенные в табл. 1. Для них средние невозмущенные размеры цепи сильно зависят от растворителя [11]. Некоторые данные о сильном влиянии растворителей на невозмущенные размеры цепей других полимеров при повторной проверке оказались ошибочными.

Таблица 1

Характеристические отношения для типичных полимерных цепей в пределе большой длины цепи

Полимер	Структурная единица	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4 = ([\eta]_\Theta / M^{1/2}) \cdot 10^4$, *дл·г⁻¹·моль*$^{-1/2}$	$C_\infty = (\langle r^2 \rangle_0 / nl^2)_\infty$
Полиметилен	$—CH_2—$	додеканол-1 дифенилметан α-Cl-нафталин *	138 142 140	30,7 [23] **; 31,6 [24] 31,5 [23] **; 32,3 [25] 30,5 [26]	6,7 6,8 6,6
Полистирол атактический	$—CH_2—CH(C_6H_5)—$	циклогексан $Cl—(CH_2)_{11}—H$ диэтилмалонат	34,8 32,8 35,9	8,2 [27]; 8,4 [28]; 8,7 [29] $7,8_6$ [29] 7,7 [29]	10,2 10,0 9,9
Полипропилен атактический	$—CH_2—CH(CH_3)—$	α-Cl-нафталин циклогексан дифениловый эфир	74 92 153	18,2 [30] *** 17,2 [30] *** 12,0 [30] ***	7,0 6,8 5,3
Полипропилен изотактический	$—CH_2—CH(CH_3)—$	дифениловый эфир	145	13,2 [30] ***	5,7
Поли-*н*-пентен-1 изотактический	$—CH_2—CH(C_3H_7)—$	изоамилацетат 2-пентанол	31,5 62,4	14,1 [32] 12,1 [33]	10,0 9,0
Полиизобутилен	$—CH_2—C(CH_3)_2—$	бензол	24	10,7 [34, 27]	6,6
Поливинилацетат атактический	$—CH_2—CH(OCOCH_3)—$	этил-*н*-бутилкетон изопентанонгексан изопентанонгептан	29 25 25	9,3 [35] 8,8 [35] 8,8 [36]	9,2 8,9 8,9

Полиизопропилакрилат атактический	$—CH_2—CH(COOC_3H_7)—$	бензол *	25		9,7±0,8 [37] ****
изотактический	$—CH_2—CH(COOC_3H_7)—$	бромбензол *	60		7,1±0,6 [37] ****
синдиотактический	$—CH_2—CH(COOC_3H_7)—$	бромбензол *	60		7,2±1,0 [37] ****
Полиметилметакрилат атактический	$—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—$	разные растворители	4—70	4,8±0,5 [38, 39]	6,9±0,5
изотактический	$—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—$	ацетонитрил *н*-бутилхлорид бутанонизопропанол	27,6 26,5 25	7,5 [40] 7,7 [41] 7,2 [41]	9,3 9,5 9,1
синдиотактический	$—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)$	*н*-бутихлорид бутанонизопропанол	35 8	5,1 [41] 4,4 [41]	7,2 6,5
Полиоксиэтилен	$—O—CH_2—CH_2—$	водный раствор K_2SO_4 водный раствор $MgSO_4$	35 45	11,5±1,5 [42, 43] 11,5±1,5 [42, 43]	4,0

Полимер	Структурная единица	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4 = [\eta]_\Theta / M^{1/2} \cdot 10^4$, $дл \cdot г^{-1} \cdot моль^{-1/2}$	$C_\infty = (\langle r^2 \rangle_0 / nl^2)_\infty$
Полидиметилсилоксан	$-O-Si(CH_3)_2-$	бутанон $C_8F_{18}+C_2Cl_4F_2$ разные растворители	20 22,5 2—90	7,8 [44] 10,6 [44] 7,0—7,8 [45]	6,2 7,6 5,7—6,2
Полигексаметиленадипамид	$-NH(CH_2)_6NH-$ $-CO(CH_2)_4CO-$	HCOOH, KCl, H_2O	25	19,2 [46]	5,9
L-полипептиды *****	$-NHCH(CH_2R')-CO-$	разные растворители *	25—100		8,5—9,5 [47] *****
Полифосфат	$-O-PO_2-$	водный раствор LiBr водный раствор NaBr	25 22	7,5 [48] (соль Li) 5,2 (соль Na) [49]	7,1 6,6

* Эти результаты, полученные в указанных хороших растворителях, были пересчитаны для Θ-точки с помощью второго вириального коэффициента, найденного из опытов по рассеянию света или осмотическому давлению.

** В работе [23] представлены и сравниваются результаты для некоторых других Θ-растворителей.

*** Несколько более низкие значения получены в работе [31].

**** Эти результаты для полиизопропилакрилата получены при определении $\langle r^2 \rangle$ путем рассеяния света в бензоле и пересчитаны для Θ-точки.

***** Стереорегулярные полипептиды, для которых $R' = -COOCH_2C_6H_5$, $-CH_2COOCH_2C_6H_5$, $-CH_2COO^-$ и $-(CH_2)_3NH_3^+$. Характеристические вязкости двух последних определены в водных растворах, а первых — в *m*-крезоле и дихлоруксусной кислоте. Результаты пересчитаны для Θ-точки. Характеристическое отношение выражается как $(\langle r^2 \rangle_0 / x l_ц^2)_\infty$, где x — число пептидных единиц, а $l_ц$ — расстояние (3,80 Å) между α-углеродами следующих друг за другом единиц в плоской *транс*-форме (см. гл. 7).

Характеристические отношения C_∞ для полимеров обычно лежат в пределах от 4 до 10. Они значительно превышают значения, соответствующие свободному вращению. В случае стереорегулярных виниловых полимеров для изотактической структуры C_∞ больше, чем для атактического изомера, однако это различие крайне мало. Из проведенных до сих пор исследований синдиотактических цепей следует, что их размеры близки к размерам атактических аналогов. Объяснение этих результатов следует отложить до последующих глав, в которых описываются методы, позволяющие провести рассмотрение цепных молекул на более реалистической основе.

§ 4. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ

Надежно определенный температурный коэффициент среднего квадрата невозмущенной длины $d \ln \langle r^2 \rangle_0/dT$ может дать ценную информацию о конфигурации цепи и в особенности об энергетике конформаций связи. В принципе его можно получить непосредственно путем определения $\langle r^2 \rangle_0$ при нескольких температурах с помощью одного из описанных выше методов. Температурный коэффициент редко превышает $1 \cdot 10^{-3}$ *град*$^{-1}$. Если выбраны растворители, обладающие Θ-точкой в подходящем интервале температур, то влияние температуры на молекулярные размеры, вероятно, будет маскироваться специфическим влиянием растворителей, хотя последнее, как указывалось выше, может быть весьма малым. Ошибки, присущие методу рассеяния света, недопустимо велики для этих целей. Надежные значения $d \ln \langle r^2 \rangle_0/dT$ могут быть получены, однако, при определении температурного коэффициента характеристической вязкости в атермическом растворителе (не в Θ-точке) с учетом соответствующих поправок на молекулярное расширение, обусловленное эффектом исключенного объема [12]. В другом способе сравниваются значения $[\eta]_\Theta$ для ряда химически сходных растворителей, в которых специфические эффекты растворителя можно считать одинаковыми и для которых существует подходящий интервал Θ-температур [13].

Метод, который оказался особенно эффективным для определения $d \ln \langle r^2 \rangle_0/dT$, включает измерение температурного коэффициента напряжения для аморфного полимера, образующего сетку путем поперечных сшивок и поддерживаемого при постоянной деформации. Наиболее подходящим типом деформации является простое растяжение. Этот метод основывается на связи между $\langle r^2 \rangle_0^{-1}$ и средней силой, действующей на концы полимерной цепи, удерживаемой при постоянной длине. Зависимость этой силы от $\langle r^2 \rangle_0$ упоминалась в ранней работе Бреслера и Френкеля [14] и позднее была исследована Волькенштейном и Птицыным [15]. Исходя из этих работ,

легко показать [15—17], что

$$\frac{d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT} = -\left[\frac{\partial \ln (f/T)}{\partial T}\right]_{L, V}, \tag{2.9}$$

где f — напряжение, развиваемое образцом, поддерживаемым при длине L.

Определение температурного коэффициента напряжения при постоянном объеме представляет очевидные экспериментальные трудности. Можно воспользоваться экспериментами при постоянном давлении, если применить следующее соотношение, полученное из теории высокоэластичности сетки гауссовых цепей:

$$\frac{d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT} = -\left[\frac{\partial \ln (f/T)}{\partial T}\right]_{p, L} - \beta_L (\alpha^3 - 1)^{-1}. \tag{2.10}$$

Здесь α — относительное расширение, связанное с α, введенным выше в этой главе, но отличное от него, а $\beta_L = (\partial \ln V/\partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения образца [1]).

В табл. 2 приведены экспериментальные значения $d \ln \langle r^2 \rangle_0/dT$ для различных полимеров, исследованных с надлежащим учетом источников ошибок, сопутствующих измерениям (см. также [20]). Разбавление путем набухания не оказывает заметного влияния на результаты измерений зависимости напряжения от температуры, приведенные во втором столбце (df/dT). Метод измерения вязкости в разбавленном растворе дает результаты, находящиеся в хорошем согласии с данными измерений зависимости напряжения от температуры для сшитых сеток, приготовленных из того же полимера. Температурные коэффициенты, приведенные в последнем столбце, могут быть положительными или отрицательными, причем положительные значения встречаются чаще. Корреляция с химическим строением не очевидна. Однако ниже мы увидим, что эти температурные коэффициенты тесно связаны со структурой связей и с соответствующими потенциалами внутреннего вращения.

§ 5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛУБКООБРАЗНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Перечисленные выше коротко экспериментальные методы применимы только к очень длинным молекулам. Размеры цепей средней длины, т. е. с $n = 10 - 10^2$, нельзя определить существующими в настоящее время стандартными методами. Некоторые надежды связаны с методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами

[1]) Кригбаум и Роэ [19] считают, что соотношение (2.10) неверно, так как при выводе его из выражения для запасенной энергии не учитывается спорный член C_2. Однако соответствующий анализ показывает, что это произвольное пренебрежение C_2 вряд ли может существенно повлиять на результат.

Таблица 2

Температурные коэффициенты невозмущенных размеров цепи

Полимер	Метод	Температурный интервал	$10^3 d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT$, *град*$^{-1}$
Полиметилен	df/dT	140—190	—1,0 (±0,1) [50, 51]
	df/dT, набухший в *н*-$C_{32}H_{66}$	120—170	—$1{,}1_5$ (±0,1) [50, 51]
	df/dT, набухший в ДЭГА *	130—180	—1,0 (±0,2) [50, 51]
	$d[\eta]/dT$ в *н*-$C_{16}H_{34}$ и *н*-$C_{28}H_{58}$	110—170	—1,2 (±0,2) [52]
Полистирол атактический	df/dT	120—170	$0{,}3_7$ [53]
	$[\eta]_\Theta$ в $Cl-(CH_2)_m-H$, где $m=10, 11, 12$	6,6—58,6	$0{,}4_4$ [53]
Полиизобутилен	df/dT	20—95	—0,08 (±0,06) [50, 51]
	df/dT, набухший в *н*-$C_{16}H_{34}$	20—60	—0,09 (±0,07) [50, 51]
	df/dT	18	—0,27 (±0,12) [54]
	$d[\eta]/dT$ в *н*-$C_{16}H_{34}$	30—130	—0,28 (±0,10) [55]
Поли-*н*-бутен-1 атактический	df/dT	140—200	0,50 (±0,04) [56]
изотактический	df/dT	140—200	0,09 (±0,07) [56]
Поли-*н*-пентен-1 атактический	df/dT	40—140	0,53 (±0,05) [56]
изотактический	df/dT	80—140	0,34 (±0,04) [56]
	$d[\eta]/dT$ в *н*-$C_{16}H_{34}$	35—90	0,52 (±0,2) [56]
Полидиметилсилоксан	df/dT	40—100	0,78 (±0,06) [57]
	$d[\eta]/dT$ в силиконовой жидкости	30—105	0,71 (±0,13) [57]
Полиоксиэтилен	df/dT	30—90	0,23 (±0,02) [58]
Натуральный каучук	df/dT	От —20 до +25	0,41 (±0,04) [50, 51, 59]

* ДЭГА — ди (2-этилгексил)азелат.

[21]. Используя цепные молекулы, меченые на обоих концах тяжелыми атомами, можно применить этот метод к блочным полимерам [6, 22]. Если цепи оканчиваются подходящими реакционно способными функциональными группами, то исследование циклизационных равновесий может дать информацию о конфигурации макромолекулы, как в блочном состоянии, так и в растворе (см. приложение Г).

Отсутствие методов измерения размеров цепей любой длины заставляет рассматривать другие свойства, чувствительные к конфигурации. Такие свойства заслуживают исследования с целью получения сведений о статистической механике цепных молекул. Одним из таких свойств является дипольный момент [1]). Дипольные моменты рассматриваются ниже, причем для иллюстрации описывается применение этого метода. Оптическая анизотропия и электрическое двулучепреломление также являются свойствами, дающими информацию о конфигурациях цепных молекул. Они рассматриваются в гл. 9.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Flory P. J.*, Journ. Chem. Phys., 17, 303 (1949); *Fox T. G., Jr., Flory P. J.*, Journ. Phys. Chem., 53, 197 (1949).
2. *Flory P. J., Fox T. G., Jr.*, Journ. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951); *Fox T. G., Jr., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 73, 1909 (1951).
3. *Flory P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, pp. 546—554, 600—602.
4. *Flory P. J.*, Lectures in Materials Science, P. Leurgans, Ed., New York, 1963, pp. 36—42.
5. *Hoeve C. A. J., O'Brien M. K.*, Journ. Polymer Sci., A-1, 1947 (1963).
6. *Kirgbaum W. R., Godwin R. W.*, Journ. Chem. Phys., 43, 4523 (1965).
7. *McIntyre D., Wims A., Williams L. C., Mandelkern L.*, Journ. Phys. Chem., 66, 1932 (1962).
8. *Berry G. C.*, Journ. Chem. Phys., 46, 1338 (1967).
9. *Pyun C. W., Fixman M.*, Journ. Chem. Phys., 44, 2107 (1966).
10. *Kurata M., Stockmayer W. H.*, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 196 (1963).
11. *Flory P. J., Spurr O. K., Jr., Carpenter D. K.*, Journ. Polymer Sci., 27, 231 (1958); *Flory P.*, Journ. Makromol. Chem., 98, 128 (1966).
12. *Flory P. J., Ciferri A., Chiang R.*, Journ. Am. Chem. Soc., 83, 1023 (1961).
13. *Orofino T. A., Ciferri A.*, Journ. Phys. Chem., 68, 3136 (1964).
14. *Бреслер С. Е., Френкель Я. И.*, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).
15. *Волькенштейн М. В., Птицын О. Б.*, ЖТФ, 25, 662 (1955); *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.
16. *Flory P. J., Hoeve C. A. J., Ciferri A.*, Journ. Polymer Sci., 34, 337 (1959); 45, 235 (1960).
17. *Flory P. J.*, Trans. Faraday Soc., 57, 829 (1961).
18. *Khasonovich T. N.*, Journ. Appl. Phys., 30, 948 (1959).
19. *Krigbaum W. R., Roe R.-J.*, Rubber Chem. Technol., 38, 1039 (1965); *Roe R.-J.*, Trans. Faraday Soc., 62, 312 (1966).
20. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, гл. 8.

[1]) Обзор данных о дипольных моментах макромолекул приведен в книге Бирштейн и Птицына [20].

21. *Kratky O.*, Progr. Biophys., **13**, 105 (1963); Kolloid. Zs., 182, 7 (1962).
22. *Brady G. W., Wasserman E., Wellendorf J.*, Journ. Chem. Phys., 47, 855 (1967).
23. *Chiang R.*, Journ. Phys. Chem., 70, 2348 (1966).
24. *Stacy C. J., Arnett R. L.*, Journ. Phys. Chem., 69, 3109 (1965).
25. *Nakajima A., Hamada F., Hayashi S.*, Journ. Polymer Sci., C, 15, 285 (1966).
26. *Chiang R.*, Journ. Phys. Chem., 69, 1645 (1965); *Flory P. J., Ciferri A., Chiang R.*, Journ. Am. Chem. Soc., 83, 1023 (1961).
27. *Krigbaum W. R., Flory P. J.*, Journ. Polymer Sci., 11, 37 (1953).
28. *Altares T., Wyman D. P., Allen V. R.*, Journ. Polymer Sci., A 2, 4533 (1964).
29. *Orofino T. A., Mickey J. W., Jr.*, Journ. Chem. Phys., 38, 2513 (1963).
30. *Kinsinger J. B., Hughes R. E.*, Journ. Phys. Chem., 38, 2513 (1963).
31. *Inagaki H., Miyamoto T., Ohta S.*, Journ. Phys. Chem., 70, 3420 (1966).
32. *Moraglio G., Brzezinski J.*, Journ. Polymer Sci., B2, 1105 (1964).
33. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 1423 (1965).
34. *Fox T. G., Jr., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 73, 1909 (1951).
35. *Matsumoto M., Ohyanagi Y.*, Journ. Polymer Sci., 50, S1 (1961).
36. *Shultz A. R.*, Journ. Am. Chem. Soc., 76, 3422 (1954).
37. *Mark J. E., Wessling R. A., Hughes R. E.*, Journ. Phys. Chem., 70, 1895; 1903; 1909 (1966).
38. *Fox T. G.*, Polymer, 3, 111 (1962).
39. *Schulz G. V., Kirste R.*, Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), 30, 171 (1961).
40. *Krause S., Cohn-Ginsberg E.*, Journ. Phys. Chem., 67, 1479 (1963).
41. *Schulz G. V., Wunderlich W., Kirste R.*, Makromol. Chem. 75, 22 (1964).
42. *Bailey F. E., Jr., Callard R. W.*, Journ. Appl. Polymer Sci., 1, 56 (1959).
43. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 1415 (1965).
44. *Crescenzi V., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 86, 141 (1964).
45. *Schulz G. V., Haug A.*, Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), 34, 328 (1962).
46. *Saunders P. R.*, Journ. Polymer Sci., A2, 3765 (1964).
47. *Brant D. A., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 2788 (1965).
48. *Strauss U. P., Ander P.*, Journ. Phys. Chem., 66, 2235 (1962).
49. *Strauss U. P., Wineman P. L.*, Journ. Am. Chem. Soc., 80, 2366 (1962).
50. *Ciferri A., Hoeve C.A.J., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 83, 1015 (1961).
51. *Chiang R.*, Journ. Phys. Chem., 70, 2348 (1966).
52. *Flory P. J., Ciferri A., Chiang R.*, Journ. Am. Chem. Soc., 83, 1023 (1961).
53. *Orofino T. A., Cifferi A.*, Journ. Phys. Chem., 68, 3136 (1964).
54. *Allen G., Gee G., Kirkham M. C., Price C., Padget J.*, Intern. Symp. Macromol. Chem., Tokyo, Kyoto, 1966 (Journ. Polymer Sci., C23, 201 (1968).
55. *Mark J. E., Thomas G. B.*, Journ. Phys. Chem., 70, 3588 (1966).
56. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 1423 (1965).
57. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 86, 138 (1964).
58. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 1415 (1965).
59. *Wood L. A., Roth F. L.*, Journ. Appl. Phys., 15, 781 (1944).

Глава 3

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ С ВЗАИМОЗАВИСИМЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

В последнем параграфе гл. 1 получены общие соотношения для цепных молекул, потенциалы внутреннего вращения которых 1) взаимно независимы и 2) симметричны относительно плоской конформации ($\varphi = 0$). Выполнение последнего условия определяется строением цепи; отсутствие структурной асимметрии в стереохимическом смысле служит для этого достаточной гарантией. Если потенциалы внутреннего вращения независимы (1), то конформационная энергия молекулы как целого может быть представлена в виде суммы энергий E_i связей, так же как в выражении (1.33); при этом энергия E_i связи i является функцией только угла внутреннего вращения φ_i. Выполнение обоих условий (1) и (2) приводит к тому, что $\langle \sin \varphi_i \rangle = 0$ для всех i. В этом случае $\langle \cos \varphi_i \rangle$ включает в себя все влияние потенциала внутреннего вращения каждой связи. Поэтому в рамках рассмотрения, проведенного в гл. 1, исследование природы вращательного потенциала помимо его симметрии могло не проводиться. Достаточно было определить статистическую сумму z_i связи в самом общем виде (1.35).

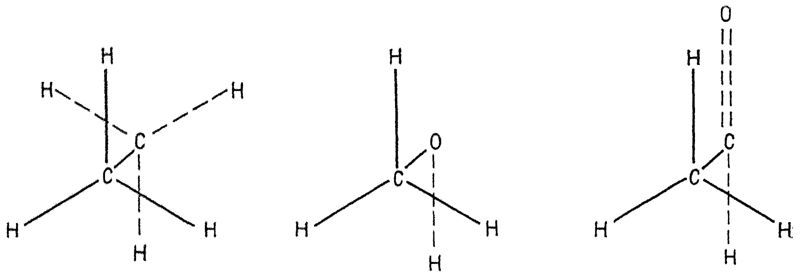
Как мы подчеркивали выше, основное предположение о независимости внутренних вращений связей редко является справедливым. Взаимозависимость поворотов связей проявляется в зависимости, нередко значительной, E_i от φ_{i-1} и φ_{i+1}, а не только от φ_i. Могут оказывать влияние и более удаленные связи, однако такими эффектами обычно можно с уверенностью пренебречь (см. ниже). Взаимная зависимость внутренних вращений, хотя и ограниченная ближайшими соседями, исключает возможность разделения конформационной энергии молекулы на сумму отдельных членов, как это было сделано выше, и соответственно статистическая сумма молекулы не может быть представлена в виде произведения статистических сумм отдельных связей.

Очевидные трудности, возникающие при учете взаимозависимости, делают необходимым введение компенсирующих эти трудности

упрощений. Это достигается искусственным приемом, заключающимся в замене непрерывного набора значений φ несколькими разумно выбранными дискретными величинами. В результате интегралы в выражении (1.30) заменяются суммами по нескольким дискретным значениям аргументов. Такая процедура почти не искажает физическую реальность, позволяя в то же время применять чрезвычайно эффективные математические методы. Для установления соответствующих поворотных «состояний» необходимо провести анализ особенностей потенциалов, препятствующих вращению вокруг связей главной цепи, или аналогичных потенциалов в простых соединениях. Поэтому мы рассмотрим потенциалы внутреннего вращения прежде, чем перейдем к главной теме настоящей главы — разработке методов анализа одномерных статистических систем, состоящих из взаимодействующих друг с другом соседних элементов. Единственными представителями таких систем являются линейные макромолекулы.

§ 1. ПОТЕНЦИАЛЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ СВЯЗЕЙ В ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛАХ

Данные, характеризующие природу внутреннего вращения, были получены в основном с помощью спектроскопических исследований. Первоначальные исследования проводились методами инфракрасной



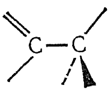
а *б* *в*

Фиг. 4. Конформации, соответствующие минимуму энергии для этана (*а*), метанола (*б*) и ацетальдегида (*в*).

спектроскопии, спектров комбинационного рассеяния [1] и путем сравнения термодинамических свойств таких молекул, как этан и его высшие гомологи, с результатами, вычисленными из структурных данных и из частот нормальных колебаний, включая крутильные колебания [2, 3]. Позднее микроволновая спектроскопия простых веществ в газовой фазе позволила получить наиболее точные данные [4, 5]. Электронная дифракция [6, 7] предоставила ценные

дополнительные сведения, касающиеся потенциалов внутреннего вращения в низших *н*-алканах.

Потенциалы внутреннего вращения таких простых молекул, как $H_3C - CH_3$, $H_3C - OH$, $H_3C - NH_2$ и $H_3C - SH$, обязательно трехкратны и симметричны. Это следует из наличия группы CH_3, обладающей симметрией C_{3v}, присоединенной к другой группе, симметрия которой либо также C_{3v}, либо C_{1v}. Минимум энергии осуществляется, если заместители соответствующих групп (в этих примерах атомы водорода) находятся в скрещенных конформациях, приведенных на фиг. 4, *а* и *б*. Максимумам соответствуют затененные конформации. Это правило всегда выполняется для простых связей между такими группами. Для единичной связи, соединяющей четырехвалентный атом углерода с атомом углерода с двойной связью, как в структуре



в конформации с наименьшей энергией боковая связь одного из атомов затеняет двойную связь. На фиг. 4, *в* показана устойчивая конформация ацетальдегида. Эти свойства потенциалов внутреннего вращения простых связей, соседних с двойными связями, можно согласовать с правилом скрещенных связей, иллюстрируемым фиг. 4, *а* и *б*, если считать, что двойная связь состоит из двух простых связей, сведенных вместе из их нормальных положений (sp^3).

В приведенных выше примерах потенциалы внутреннего вращения можно аппроксимировать выражением

$$E(\varphi)=\frac{E^0}{2}(1-\cos 3\varphi), \qquad (3.1)$$

где E^0 — высота потенциального барьера, а φ — угол поворота, определенный так же, как в гл. 1, т. е. отсчитываемый от скрещенной формы.

Для таких молекул, как $H_3C - NO_2$, в которых присоединены группы с симметрией C_{3v} и C_{2v} (плоская с осью второго порядка), потенциал внутреннего вращения шестикратен [4, 5], как и следовало ожидать, исходя из симметрии вращения вокруг связи C — N. Однако высота барьера достигает лишь величины порядка 10 *кал/моль*. Это означает, что в фурье-разложении $E(\varphi)$ по доминирующим трехкратным потенциалам следующий по порядку шестикратный член также может быть очень малым и, следовательно, выражение (3.1) может быть хорошим приближением для потенциала вращения [8].

Высоты потенциальных барьеров, т. е. разности энергий между максимумами и минимумами потенциалов приведены в табл. 3 и 4 для нескольких классов простых соединений. Результаты, указанные

Таблица 3

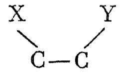
Высоты барьеров для типичных потенциалов внутреннего вращения (в основном по данным Хершбаха [5])

Соединение и связь	Высота барьера, *ккал/моль*
CH_3-CH_3	2,9
$CH_3-CH=CH_2$	1,98
$CH_3-CH=O$	1,17
$CH_3CH_2-CH_2CH_3$	3,5 *
CH_3-OH	1,07
CH_3-OCH_3	2,72
CH_3-SH	1,27
CH_3-PH_2	1,96

* Значение, приведенное для *н*-бутана, относится к двум более низким барьерам этой молекулы. Дальнейшая информация о потенциалах внутреннего вращения *н*-бутана и близких к нему углеводородов дана в табл. 6.

с точностью до сотых долей килокалории на 1 *моль*, получены путем измерений на микроволновых частотах. Результаты, указанные с точностью только до десятых долей, получены из термодинамических исследований или из температурных зависимостей интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния или в инфракрасных спектрах. Потенциалы перечисленных молекул обладают осью симметрий третьего порядка во всех случаях, кроме *н*-бутана (табл. 3). В этом случае, как и следовало ожидать, максимум энергии для *цис*-конформации, отделяющий ее от двух *гош*-форм с $\varphi \approx 2\pi/3$ и $-2\pi/3$, значительно больше, чем два максимума, отделяющие *транс*-конформацию от каждой из *гош*-форм. Приведенные значения относятся ко второму барьеру.

Часто утверждалось, что тормозящий потенциал может быть выражен через ван-дер-ваальсовы отталкивания боковых атомов. Данные табл. 4 позволяют сравнить зависимость высот барьеров от наименьших расстояний $d_{X...Y}$ между X и Y, указанными во втором столбце, если связь принимает конформацию



в которой атомы X и Y затенены. Эти расстояния приведены в третьем столбце. Их можно сравнить с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов атомной пары, приведенными в четвертом столбце. Приведенные в пятом столбце разности значений, входящих в четвертый и третий

Таблица 4

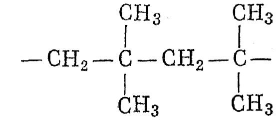
Высоты барьеров внутреннего вращения в сравнении с межатомными расстояниями для наиболее близко расположенных атомных пар в затененной конформации (по данным Хершбаха [5], за некоторыми указанными исключениями)

Молекула	Ближайшие атомы X, Y	$d_{X...Y}$ для затененной формы, Å	Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, Å *	Разность (перекрытие), Å	Высота барьера [5], *ккал/моль*
CH_3-CH_3	H, H	2,26	2,40	+0,14	2,9
CH_3-SiH_3	H, H	2,75	2,40	—0,35	1,66
CH_3-CH_2F	H, F	2,37	2,55	+0,18	3,31
CH_3-CHF_2	H, F	2,37	2,55	+0,18	3,18
CH_2F-CF_3	F, F	2,45	2,70	+0,25	4,2
CF_3-CF_3	F, F	2,45	2,70	+0,25	≈ 4,0 **
CH_3-CH_2Cl	H, Cl	2,57	3,00	+0,43	3,69
CH_3-CH_2Br	H, Br	2,67	3,15	+0,48	3,57

* По Полингу [9].
** Оценено из термодинамических данных и по инфракрасной частоте, см. [24, 25].

столбцы, могут служить мерой перекрытия этих атомов при максимуме потенциала. Этим разностям нельзя приписывать абсолютного значения ввиду неточностей в определении ван-дер-ваальсовых радиусов [9]. Тем не менее они получены из согласованного набора этих радиусов и, следовательно, могут служить относительной мерой перекрытия. Скрещенная форма во всех случаях является устойчивой, в том числе и для CH_3SiH_3, где расстояния H . . . H значительно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов.

Сравнение двух последних столбцов табл. 4 показывает бесплодность попыток объяснения потенциалов внутреннего вращения на основе рассмотрения отталкивания между атомами с помощью ван-дер-ваальсовых радиусов. Данные табл. 3 согласуются с этим выводом. Высота барьера частично коррелирует с размерами атома или группы, оцененными таким способом. Однако основная часть потенциала, очевидно, не может быть объяснена таким способом [4]. Замещение водорода в этане на галоген увеличивает барьер (табл. 3), но в значительно меньшей мере, чем это следует из разности их ван-дер-ваальсовых радиусов. С другой стороны, в более сильно замещенных цепях, таких, как



и т. д.,

трехкратные потенциалы внутреннего вращения, обычно связанные со скелетной связью C — C, могут быть совершенно подавлены значительно более сильными стерическими отталкиваниями.

Происхождение тормозящих потенциалов, определяющих вращения вокруг единичных связей, в течение ряда лет было одной из наиболее трудных проблем физической химии [2, 4]. Для объяснения этого явления были предложены разнообразные и многочисленные теории и гипотезы. Исключительно простая электростатическая модель, предложенная Карплусом и Парром [10], правильно предсказывает, что скрещенная форма является наиболее устойчивой и приводит к близким к действительным значениям барьеров для таких молекул, как CH_3—OH, CH_3—SH_3, CH_3—SiH_3 и CH_3—NH_2, а также для молекул CH_3—CH_3, у которых все заместители водороды. Согласно этой теории, основная часть потенциала обусловлена электростатическими отталкиваниями ядер (в данном случае протонов) боковых атомов; притяжения между каждым ядром и электронами боковых атомов противоположных групп дают вклад меньшей величины, отвечающий предпочтительной затененной форме. Более тщательные квантовомеханические расчеты [11] показывают, что такая интерпретация чрезмерно упрощена. Взаимные отталкивания электронов также вносят вклад в барьер, и наблюдаются заметные поляризационные эффекты, зависящие от вращения. Таким образом, согласно Педерсену и Морокуме [11], «нет единственного фактора, ...который был бы причиною барьера».

Квантовомеханические исследования потенциальных барьеров, до сих пор ограничивавшиеся связями между атомами, у которых заместителями являются лишь атомы водорода, не могут быть основой для объяснения потенциальных барьеров в более сложных молекулах, в которых к рассматриваемой связи присоединены другие заместители (например, галогены, —CH_3, —CH_2 — и т. д.). Тем не менее можно заключить, что на любую связь, соединяющую тетраэдрически связанные атомы (sp^3), действует «собственный» тормозящий потенциал, обусловленный взаимодействиями орбиталей и заместителей (или атомных остовов) одного из атомов с орбиталями и заместителями другого. На это накладываются взаимодействия, включающие большие заместители, присоединенные к соответствующим атомам, образующим связь. Эти «нековалентные взаимодействия» могут приводить к несимметричному результирующему потенциалу с тремя неравными потенциальными минимумами. Помимо этих соображений мы вынуждены в основном полагаться на эмпирические данные для описания потенциалов внутреннего вращения вокруг скелетных связей цепных молекул.

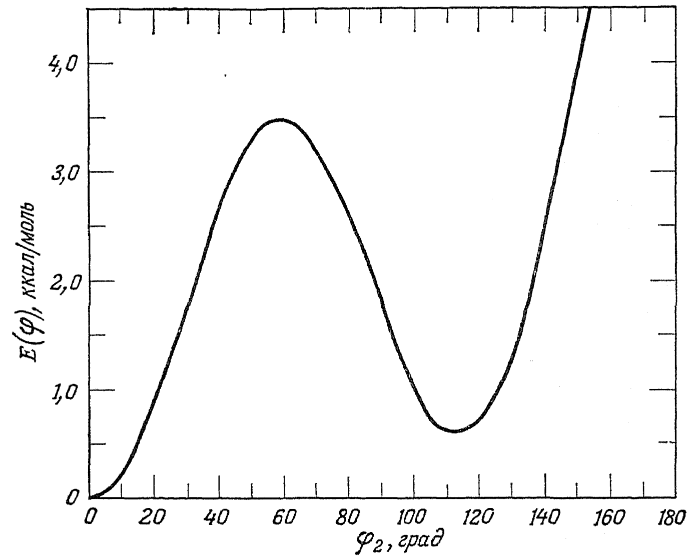
Отметим, что все высоты барьеров, приведенные в табл. 3 и 4, превосходят RT при обычных температурах. Распределение углов внутреннего вращения в равновесном состоянии никоим образом не является однородным в интервале углов 2π. В молекулах, содер-

жащих связи C — C, значения углов вращения в области потенциальных минимумов гораздо более предпочтительны, чем значения углов вблизи максимумов. С другой стороны, ни один из приведенных барьеров не достигает высоты, достаточной для предотвращения быстрого взаимного превращения различных форм.

Тормозящие потенциальные барьеры E^0 для таких связей, как Si — O [12], P — O и P — N, почти наверняка ниже любого из приведенных выше и, возможно, меньше RT. В молекулах, состоящих из таких связей, нековалентные и дипольные взаимодействия должны играть решающую роль в определении предпочтительных конфигураций.

§ 2. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Влияние нековалентных взаимодействий заместителей на тормозящие потенциалы связей в больших молекулах в простейшем случае



Фиг. 5. Конформационная энергия *н*-бутана как функция угла поворота φ_2 вокруг центральной связи C — C.

Предполагается, что конечные метильные группы находятся в скрещенных конформациях.

должно проявляться в *н*-бутане. Потенциал внутреннего вращения для центральной связи в этой молекуле состоит из комбинации трехкратно-симметричного этаноподобного потенциала и наложенных эффектов (в основном отталкивания) взаимодействий, обусловленных конечными метильными группами. Примерная кривая потенциальной

энергии внутреннего вращения вокруг этой связи для углов от 0 до π представлена на фиг. 5. Потенциальная кривая для углов от $-\pi$ до 0 получается отражением относительно оси ординат. Высота барьера, соответствующего приблизительно 60°, принята равной значению, приведенному в табл. 3. Высота барьера при 180° (*цис*-форма) неизвестна, но предполагается, что она велика. Представленная кривая имеет только чисто иллюстративный характер.

Наиболее существенными для наших целей характеристиками являются координаты трех минимумов: одного для *транс* (0°)- и двух для *гош*-конформаций (приблизительно при $\pm$ 120°). Измерения температурных коэффициентов интенсивностей спектра комбинационного рассеяния жидкого *н*-бутана показывают, что энергии *гош*-конформаций на 800 *кал/моль* выше энергий *транс*-конформации [13]. Более полные результаты для высших жидких *н*-алканов подтверждают, что энергия *гош*-минимума на 500 $\pm$ 100 *кал/моль* выше энергии *транс*-минимума для данной связи [1, 3, 14, 15]. На фиг. 5 *гош*-минимуму соответствует энергия, на 600 *кал/моль* более высокая, чем для *транс*-минимума. Данные расчетов [16, 17] и экспериментов [6, 7] показывают, что вследствие появления сильных отталкиваний, характерных для *цис*-конформации, *гош*-минимумы, возможно, смещены на 5—10° относительно их симметричного расположения при $\pm$120°. На фиг. 5 минимум находится при 112°.

Потенциальные ямы достаточно круты, для того чтобы молекулы *н*-бутана при обычных температурах в основном совершали крутильные колебания вблизи одного из минимумов $E(\varphi)$. Доля молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления низших барьеров (приблизительно 3,5 *ккал/моль*), мала. На языке классической механики это означает, что большинство молекул в любой момент времени обладает конфигурациями в интервале $\pm$20° вблизи одного из минимумов. Молекулы в состояниях, расположенных вблизи трех минимумов, хорошо разделяются, и в этом смысле три конформации *н*-бутана ясно различимы. Они обозначаются соответственно как *транс* (t), *гош*$^+$ (g^+) и *гош*$^-$ (g^-). *Гош*-конформации связаны с *транс*-формой правым и левым поворотами *примерно* на 120° соответственно. Важно отметить, что для *н*-бутана g^+ и g^- — несовместимые поворотные изомеры. Эти изомеры представляют собой правые и левые формы, являющиеся зеркальным отображением друг друга. Конечно, *транс*- и *гош*-изомеры невозможно разделить вследствие чрезвычайно быстрого их взаимного превращения. Их раздельная идентификация может быть осуществлена только спектроскопическими методами, действенными в области частот выше 10^{10} *сек*$^{-1}$.

На том же основании можно ожидать, что *н*-пентан характеризуется шестью различными поворотными изомерами, или конформерами: tt, tg^+, tg^-, g^+g^+, g^-g^- и g^+g^-. Конформеры g^+t, g^-t и g^-g^+ совпадают соответственно с tg^+, tg^- и g^+g^-. Имеются две пары зеркальных отображений, а именно tg^+, tg^- и g^+g^+, g^-g^-. Последняя

конформация g^+g^- (или g^-g^+) сильно подавлена из-за стерических взаимодействий, как это показано ниже.

Описание конформаций этих и других простых молекул на основе различных поворотно-изомерных форм удобно и вполне физически оправдано. В длинных цепных молекулах аналогичные потенциалы обусловливают вращения более многочисленных скелетных связей. Возрастающей сложности больших молекул сопутствует значительное увеличение межмолекулярных взаимодействий с соседними молекулами конденсированной фазы — жидкой или кристаллической. Эти взаимодействия возмущают внутримолекулярные потенциалы и затрудняют представление вращений связей и соответствующих нормальных колебаний набором дискретных квантовомеханических состояний. Тем не менее описание в терминах классической механики вполне допустимо и полезно. В кристаллической фазе межмолекулярные взаимодействия могут приводить к систематическому смещению (среднего) угла поворота относительно соответствующего минимума. Иначе говоря, требования наиболее плотной упаковки соседей и оптимизации межмолекулярной энергии могут заметно изменить внутримолекулярную конформацию относительно состояния с наименьшей энергией. Однако такая ситуация является скорее исключением, чем правилом. Обычно конформации, осуществляемые в кристаллическом состоянии, близко соответствуют форме, обладающей минимумом внутримолекулярной энергии. Тем не менее требования плотной межмолекулярной упаковки могут вызывать второстепенные отклонения от этого минимума, и это обстоятельство надо иметь в виду.

Можно думать, что в жидком состоянии, где преобладает беспорядок, внутримолекулярные потенциалы точно описывают состояние данной молекулы или одной из ее связей. Мгновенная локальная структура в непосредственной близости от молекулы или ее части, включающей данную связь, может, конечно, искажать потенциал внутреннего вращения, но такие возмущения случайны. Поэтому *средний* потенциал должен быть близок к его невозмущенной форме, и можно считать, что система молекул заполняет конфигурационное пространство, т. е. пространство различных углов внутреннего вращения φ (и других возможных внутренних координат), согласно больцмановскому распределению внутримолекулярной энергии без учета межмолекулярных эффектов. В одномерном конфигурационном пространстве, представленном на фиг. 5, конфигурации большинства молекул тяготеют к областям трех потенциальных минимумов, определенных для свободной молекулы, на которые не оказывают заметного влияния межмолекулярные взаимодействия.

В *поворотно-изомерном* приближении [18] каждая молекула или связь принимается находящейся в том или ином из нескольких *дискретных* поворотных состояний. Эти состояния выбираются обычно таким образом, чтобы они совпадали с потенциальными

минимумами. Флуктуациями около этих минимумов пренебрегают, хотя их наличие не отрицается. Введенное допущение оправдывается тем, что влияние этих флуктуаций, обладающих случайными знаками, на средние свойства цепной молекулы полностью или частично взаимно компенсируется. Поворотно-изомерное приближение, согласно которому непрерывное распределение по φ заменяется распределением по нескольким дискретным состояниям (обычно по трем вследствие преимущественно трехкратного характера потенциалов внутреннего вращения), хорошо обосновано для связей, имеющих четкие минимумы потенциалов внутреннего вращения, разделенные барьерами, значительно превышающими RT. Для связей, не обладающих барьерами внутреннего вращения, превышающими RT, поворотно-изомерное приближение лишено своей важнейшей *физической* основы. Тем не менее оно может быть принято как подходящий математический прием. Его применение в таких случаях находит свое оправдание в том факте, что интеграл от непрерывной функции, например интеграл в выражении (1.35), может быть аппроксимирован суммированием. Таким образом, поворотно-изомерная схема допустима даже в тех случаях, когда вращательные барьеры малы или даже имеют пренебрежимо малую высоту. При этом, очевидно, необходим разумный выбор вращательных состояний.

Статистическая сумма вращательных состояний для *н*-бутана в поворотно-изомерном приближении выражается в виде

$$z = (1 + \sigma + \sigma), \tag{3.2}$$

где

$$\sigma = \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right). \tag{3.3}$$

Здесь E_g — энергия *гош*-состояния относительно *транс*-состояния [1]. Таким образом, выражение (3.2) заменяет введенный ранее интеграл (1.35) по интервалу 2π углов φ. В общем случае для связи, конформации которой описываются ν поворотными изомерами,

$$z = u_1 + u_2 + \ldots + u_\nu. \tag{3.4}$$

Здесь u_1, u_2 и т. д.— *статистические веса*, характеризующие соответствующие изомеры. На практике одному из них удобно приписать значение, равное единице, а другие статистические веса выразить относительно него. Если $u_1 = 1$, то

$$u_\eta = \exp\left(-\frac{E_\eta - E_1}{RT}\right), \tag{3.5}$$

[1] Поскольку потенциальные минимумы имеют почти одинаковую форму (см. фиг. 5), предэкспоненциальный множитель фактически равен единице, и им можно пренебречь. Иначе говоря, конфигурационные интегралы классической статистической механики по соответствующим потенциальным ямам приблизительно равны.

где E_η — энергия (или свободная энергия) состояния η. Выражения (2.3) и (3.3) представлены таким образом.

Для симметричной цепи обязателен выбор поворотных изомеров, симметричных относительно $\varphi = 0$. Если мы обнаружим, что в такой цепи все статистические веса равны, то $u_\eta = 1$ для всех η от 1 до ν и $z = \nu$. Если, кроме того, вращательные состояния расположены через одинаковые угловые интервалы (например, соответствуют 0 и ± 120 °), то $\langle \cos \varphi \rangle = 0$, и средние размеры цепи сводятся к размерам цепи со свободным вращением [ср. (1.50) и (1.20)]. Таковы условия, при которых свойства поворотно-изомерной модели для симметричной цепи сводятся к свойствам цепи со свободным вращением.

Если потенциалы внутреннего вращения различных связей в цепной молекуле полагаются независимыми друг от друга, как в гл. 1, § 9 и 10, то применение поворотно-изомерного приближения позволяет записать конфигурационную статистическую сумму всей цепи в виде

$$Z = \sum_{\{n_\eta\}} \frac{(n-2)!}{n! \ldots n_\nu!} u_1^{n_1} \ldots u_\nu^{n_\nu},$$

где n_η — число поворотных изомеров η и $\{n_\eta\} = n_1, n_2, \ldots n_\nu$. Сумма включает все наборы $\{n_\eta\}$, так что $\Sigma n_\eta = n - 2$, т. е. числу внутренних связей главной цепи. Согласно полиномиальной теореме, искомая сумма равна z, определенному выражением (3.4), в степени $n - 2$, т. е.

$$Z = z^{n-2}. \tag{3.6}$$

Доля внутренних связей в состоянии η равна [см. выражение (1.34)]

$$p(\varphi_\eta) = p_\eta = \frac{n_\eta}{n-2} = \frac{u_\eta}{z}, \tag{3.7}$$

а среднее значение любой функции $f(\varphi)$ от φ выражается в виде

$$\langle f \rangle = z^{-1} \sum_\eta u_\eta f(\varphi_\eta). \tag{3.8}$$

Рассмотрим полиметиленовую цепь в этом приближении, равносильном наличию у каждой внутренней связи потенциала внутреннего вращения, подобного потенциалу центральной связи в *н*-бутане. Для простоты примем, что три поворотных изомера отвечают 0, 120 и —120°. Тогда из выражений (3.2), (3.3), (3.5) и (3.8) следует

$$\langle \cos \varphi \rangle = z^{-1} \sum u_\eta \cos \varphi_\eta = \frac{1 - 2(1/2)\sigma}{1 + 2\sigma} = \frac{1-\sigma}{1+2\sigma}. \tag{3.9}$$

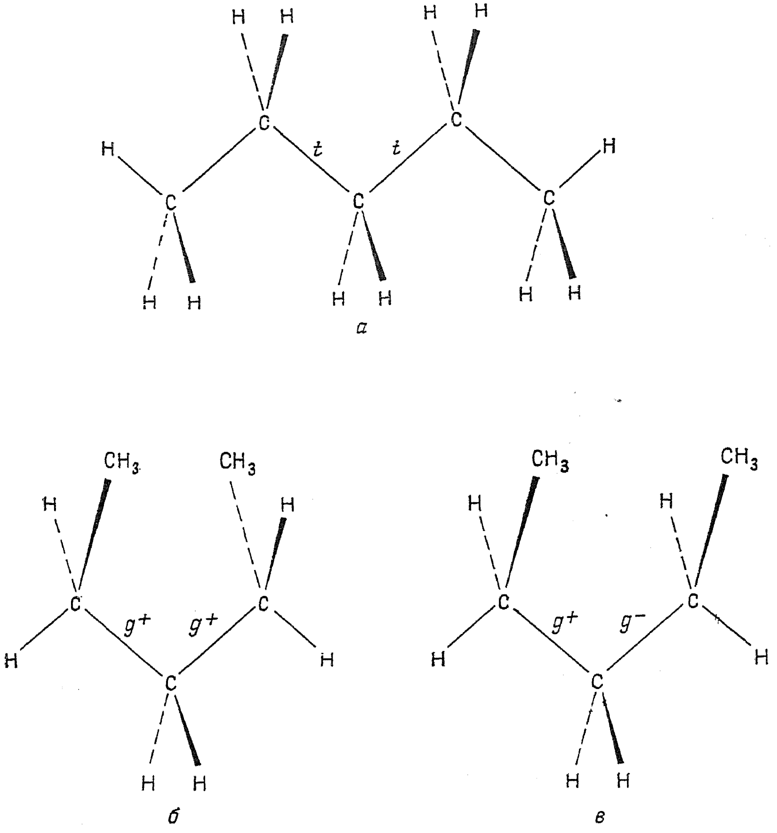
Если мы положим $E_g = 500$ *кал/моль*, то при 140° С (приблизительной температуре соответствующих экспериментов) $\sigma = 0{,}54$ и $\langle \cos \varphi \rangle = 0{,}22$. Характеристическое отношение, вычисленное

по формуле (1.48) с $\theta = 68°$, равно 3,4, что значительно меньше найденного экспериментально значения 6,7 (табл. 1). Для исправления этого несоответствия необходимо принять $E_g = 1100$ *кал/моль*. Это значение не только не согласуется с большим числом данных по жидким *н*-алканам, но получаемый при этом температурный коэффициент при $\langle r^2 \rangle_0$ более чем в два раза превышает наблюдаемый (см. табл. 2). Изменение углов внутреннего вращения, например выбор $\varphi_g = \pm 110$ для *гош*-состояния, не уменьшает заметным образом серьезного расхождения с экспериментом. Таким образом, рассмотрение конфигурации полиметиленовой цепи на вышеописанной основе приводит к результатам, полностью расходящимся с опытом.

Причина такой неудачи становится совершенно очевидной при анализе конформаций высших *н*-алкановых гомологов бутана. Рассмотрим *н*-пентан, в котором имеются две внутренние связи. Три из его поворотных изомеров показаны на фиг. 6. Конформация, показанная на фиг. 6,*б*, получается из конформации, показанной на фиг. 6, *а*, правыми (положительными) поворотами вокруг связей 2 и 3; конформация, показанная на фиг. 6, *в*, получается поворотами в разные стороны вокруг двух связей, т. е. правым поворотом вокруг связи 2 и левым поворотом вокруг связи 3. В таких диаграммах удобно сохранять пару связей, вокруг которых происходит вращение, в плоскости фигуры. Соседние связи принимают положения над или под плоскостью фигуры, как это показано на фиг. 6. Если вокруг обеих связей выполняются повороты одного знака, то группы, примыкающие к соседним связям, благодаря этим операциям принимают положения по разные стороны от плоскости фигуры, как на фиг. 6, *б*. Если повороты имеют разные знаки, как на фиг. 6, *в*, то группы располагаются по одну сторону от плоскости фигуры.

Изучение моделей показывает, что конечные метильные группы в конформации g^+g^+ и в ее зеркальном отображении g^-g^- находятся на таком расстоянии друг от друга (примерно 3,6 Å), что их взаимодействие приблизительно нейтрализовано, т. е. не является заметно притягивающим или отталкивающим. *Гош*-повороты противоположного знака, показанные на фиг. 6, *в*, приводят боковые метильные группы к значительному стерическому конфликту: расстояние между ними составляет только 2,5 Å. Поэтому конформации g^+g^- и g^-g^+ осуществляются редко. Запрещение таких конформаций вследствие стерических перекрытий иногда называют «пентановым эффектом».

Те же соображения применимы и к высшим гомологам, включая полиметилен. Если данная связь находится в *гош*-конформации, то маловероятно, что ее непосредственные соседи находятся в *гош*-состоянии противоположного знака. Таким образом, потенциал внутреннего вращения данной связи становится зависящим от состояний ее соседей. Фактическое запрещение *гош*-поворотов противоположного знака для пары соседних связей является характерной чертой, свойственной большинству цепных молекул. По сравнению



Фиг. 6. Конформации, получаемые поворотами вокруг внутренних связей С — С в *н*-пентане: *а* — *транс*, *транс* с $\varphi_2 = \varphi_3 = 0°$, *б* — *гош*$^+$, *гош*$^+$ с $\varphi_2 = \varphi_3 \approx 120°$ и *в* — *гош*$^+$, *гош*$^-$ с $\varphi_2 = -\varphi_3 \approx 120°$.

со всеми другими характеристиками потенциалов внутреннего вращения это обстоятельство оказывает наиболее сильное влияние на конфигурации цепных молекул. Взаимозависимость потенциалов внутреннего вращения является правилом; исключения из этого правила сравнительно немногочисленны.

§ 3. МАТРИЦЫ СТАТИСТИЧЕСКИХ ВЕСОВ ДЛЯ ВЗАИМОЗАВИСИМЫХ СВЯЗЕЙ

Конфигурация $\{\varphi\}$ цепной молекулы, состоящей из n связей, может быть точно определена на основе поворотно-изомерной схемы с помощью $n-2$ чисел из системы ν однозначных чисел, где ν —

число поворотных изомеров, выбранных для характеристики потенциала внутреннего вращения связи. Так, если $\nu = 2$, то конфигурацию можно охарактеризовать рядом чисел

$$2\,1\,1\,2\,1\,2\,2 \text{ и т. д.}$$

Допустим, что потенциал внутреннего вращения любой данной связи i зависит только от φ_{i-1}, φ_i и φ_{i+1}, а более удаленные взаимодействия несущественны. Очевидно, что в этом случае полная конфигурационная энергия может быть выражена через энергии пар ближайших соседей. Иными словами, для приведенной выше конфигурации бинарных состояний

$$E\{\varphi\} = E_2 + E_{21} + E_{11} + E_{12} + \text{ и т. д.}$$

Первый член E_2 имеет только один индекс вследствие отсутствия предшествующего члена в последовательности. Первым индексом каждого члена последовательности является последний индекс предшествующего ему члена. В общем случае

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i) = \sum_{i=2}^{n-1} E_{\zeta\eta;\, i}, \tag{3.10}$$

где ζ обозначает состояние связи $i-1$, а η — состояние связи i, причем подразумевается, что первый член в сумме является функцией лишь одного угла и поэтому обозначается только индексом η. Энергия $E_{\zeta\eta;\, i} = E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$ рассматривается как *вклад* в $E(\varphi)$, *обусловленный состоянием* η *связи* i *и состоянием* ζ *связи* $i-1$. Принимая эту точку зрения, мы не теряем зависимости потенциала внутреннего вращения связи i от φ_{i+1}. Вклад в энергию, зависящий от φ_{i+1}, учитывается в следующем члене суммы. Таким образом, общая энергия может быть представлена систематически как сумма членов, каждый из которых зависит от пары последовательных углов внутреннего вращения.

В частности, $E_{\zeta\eta;\, i}$ включает в себя собственный тормозящий потенциал связи i; этот потенциал зависит только от φ_i, что, например, отражено в выражении (3.1). В этот член включены нековалентные взаимодействия, которые зависят только от φ_i; взаимодействия, зависящие одновременно от φ_{i-1} и φ_i, могут быть также включены в этот член. Если заметный вклад дают взаимодействия, зависящие от трех последовательных углов (что редко имеет место), то взаимодействия, определяемые φ_{i-2}, φ_{i-1} и φ_i, должны быть включены в $E_{\zeta\eta;\, i}$, и то же самое относится к взаимодействиям с еще более удаленными связями. В этом случае необходимо пересмотреть смысл индексов ζ и η (см. ниже).

Для цепей, в которых отсутствуют большие заместители, вызывающие появление значительных взаимодействий друг с другом и с атомами и группами главной цепи, можно принять несколько иное условие размещения вкладов в конформационную энергию,

зависящих одновременно от двух углов внутреннего вращения. Для таких цепей удобно вести отсчет от плоской *транс*-конформации, которая может быть использована для этой цели, даже если какая-либо другая конформация обладает более низкой энергией. Начиная с цепи в такой *транс*-конформации и двигаясь слева направо, мы приписываем последовательно каждой связи соответствующее поворотно-изомерное состояние. К энергии $E_{\zeta\eta;\, i}$ относятся все вклады, обусловленные переходом связи i из *транс*-состояния в состояние η, вызванные изменением угла φ_i от значения, соответствующего *транс*-состоянию, к значению, характерному для состояния η. При этом предшествующие связи находятся в состояниях, приписанных им ранее, а все последующие связи $j > i$ остаются пока в *транс*-состояниях. Таким образом, в $E_{\zeta\eta;\, i}$ включены взаимодействия, усиленные или ослабленные поворотом связи i от $\varphi = 0$ до φ_η, когда связи $i - 1$ и $i + 1$ находятся соответственно в состояниях φ_ζ и $\varphi_t = 0$. Искусственное удержание связи $i + 1$ в *транс*-положении, необходимое на этой стадии вычисления энергии, устраняется, когда этой связи приписывается ее действительное состояние при оценке E_{i+1}. Такая процедура приводит к $E_{\zeta\eta;\, i} = 0$, если η соответствует *транс*-состоянию независимо от ζ.

Энергии различных пар связей в *н*-алкане или в полиметилене, оцененные описанным выше способом, равны

$$\begin{aligned} &E_{\zeta t} = 0 \quad \text{для} \quad \zeta = t,\ g^+,\ g^-, \\ &E_{tg\pm} = E_{g\pm g\pm} = E_g \approx 500\ \textit{кал/моль}, \\ &E_{g\pm g\mp} \approx 3\ \textit{ккал/моль}. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Равенство энергий $E_{g\pm g\pm}$ и $E_{tg\pm}$ объясняется тем обстоятельством, что два последовательных *гош*-поворота одного знака не приводят к заметному взаимодействию боковых групп *н*-алкановой цепи (см. фиг. 6, *б*). Считается, что конформационные пары $g^\pm g^\pm$ обладают общей энергией $2E_g$. Эта энергия распределена между последовательными членами суммы; на связь i приходится энергия E_g [1]).

Очевидно, что возможны различные способы приписывания энергий соседним парам связей. Выбранный способ влияет только на метод расчета, а не на результирующую $E\{\varphi\}$, в которую должны входить все вклады для любой конфигурации, обозначаемой $\{\varphi\}$.

Статистические веса $u_{\zeta\eta}$, соответствующие энергиям $E_{\zeta\eta}$, могут быть определены с помощью выражения

$$u_{\zeta\eta;\, i} = \exp\left(-\frac{E_{\zeta\eta;\, i}}{RT}\right). \tag{3.12}$$

Их удобно выразить в виде матрицы статистических весов

$$\mathbf{U}_i = [u_{\zeta\eta}]_i, \tag{3.13}$$

[1]) Эти энергии детально рассматриваются в гл. 5. Они приведены здесь главным образом в иллюстративных целях.

где состояния (ζ) связи $i-1$ обозначают строки, а состояния (η) связи i — столбцы. Индекс i может быть опущен, если все связи в цепи одинаковы.

Статистический вес конфигурации цепи в целом выражается в виде

$$\Omega_{\{\varphi\}} = \prod_{i=2}^{n-1} u_{\zeta\eta;\, i}, \tag{3.14}$$

что следует непосредственно из соотношений (3.10) и (3.12). По причине, указанной выше, первый член суммы имеет только один индекс. Статистические веса $u_{\zeta\eta}$ можно было бы выбрать вместо энергии $E_{\zeta\eta}$ в качестве основных величин, характеризующих конфигурацию. Выражение (3.12) в таком случае применялось бы для определения энергий, *исходя из статистических весов* [1]), а не наоборот. Статистические веса должны, конечно, надлежащим образом учитывать влияние соседей и давать правильный статистический вес любой конфигурации молекулы в целом при их перемножении в комбинации, предписанной конфигурацией. В этом случае применимы те же способы определения, что и для энергии. Так, $u_{\zeta\eta;\, i}$ обозначает множитель в $\mathbf{U}\,\{\varphi\}$, отражающий состояние η связи i и состояние ζ связи $i-1$.

Значения энергий различных пар поворотных изомеров гомологов n-алканов, приведенные в первом приближении в (3.11), приводят к следующей матрице статистических весов:

$$\mathbf{U} = \begin{array}{c} \\ (t) \\ (g^+) \\ (g^-) \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} (t) & (g^+) & (g^-) \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \end{array}, \tag{3.15}$$

где σ определяется выражением (3.3), а $\exp(-E_{g^+g^-}/RT)$ принимается равным нулю. Состояния предыдущей связи приведены слева от каждой строки, а состояния самой связи обозначены над столбцами. Элементы первого столбца равны единице, согласно принятому выше методу отсчета энергии от *транс*-положения связи i.

Для обобщения матрицы $\mathbf{U}$ (3.15) на случай *любой* симметричной цепи (т. е. для любой цепи, лишенной асимметричных центров), характеризуемой трехкратными потенциалами внутреннего вращения, необходимо ввести обозначения для двух дополнительных статистических параметров: одно для пар g^+g^+ и g^-g^- и другое для g^+g^- и g^-g^+. Пусть $\sigma\psi$ обозначает статистический вес, характеризующий связь i в состоянии g^+ или g^-, когда связь $i-1$ находится в *гош*-состоянии *того же знака*; $\sigma\omega$ обозначает соответствующий статистический вес в том случае, когда связь $i-1$ находится в *гош*-состоя-

[1]) Очевидно, что энергии нужно считать свободными энергиями. Однако это различие несущественно. См. примечание на стр. 71.

нии противоположного знака. Обоснование такого выбора параметров приводится в гл. 5. В этом случае обобщенная матрица статистических весов имеет вид

$$\mathrm{U}=\begin{bmatrix}1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma\psi\end{bmatrix}. \qquad (3.16)$$

Из требований симметрии следует, что

$$u_{12}=u_{13}, \qquad u_{21}=u_{31},$$
$$u_{22}=u_{33}, \qquad u_{23}=u_{32}.$$

Как было принято выше, статистические веса (и соответствующие энергии) определяются на каждом этапе при условии, что все последующие связи находятся в *транс*-положении; отсюда следует

$$u_{11}=u_{21}=u_{31}=1.$$

Выражение (3.16) удовлетворяет этим условиям [1]). Оно содержит три независимых параметра — минимальное число, необходимое для общего описания рассматриваемых связей.

Выше было принято, что взаимозависимость поворотов связей не простирается далее ближайших соседей. Более далекие корреляции включали бы взаимодействия, определяемые поворотными состояниями трех и более последовательных скелетных связей. Конформации, характеризуемые такими взаимодействиями в интервале от пяти до восьми скелетных связей и, следовательно, зависящие от трех-шести углов поворота, включают по крайней мере одну пару соседей g^+g^- или g^-g^+, что следует из анализа молекулярных

[1]) Без введенного выше условия матрица U в общем случае имеет вид

$$\mathrm{U}'=\begin{bmatrix}1 & u'_{12} & u'_{12} \\ u'_{21} & u'_{22} & u'_{23} \\ u'_{21} & u'_{23} & u'_{22}\end{bmatrix},$$

где все веса нормированы к $u'_{11}=1$. Эта матрица может быть приведена к форме (3.16) преобразованием подобия

$$\begin{bmatrix}1 & & \\ & u_{21}'^{-1} & \\ & & u_{21}'^{-1}\end{bmatrix}\mathrm{U}'\begin{bmatrix}1 & & \\ & u'_{21} & \\ & & u'_{21}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & u'_{12}u'_{21} & u'_{12}u'_{21} \\ 1 & u'_{22} & u'_{23} \\ 1 & u'_{23} & u'_{22}\end{bmatrix}=\mathrm{U}.$$

Поскольку матрицы U′ и U связаны друг с другом таким образом, каждая из них может быть применена для анализа, проводимого в § 4. Это следует из взаимного сокращения матриц, окружающих U′, при выполнении умножения, как в выражении (3.23); остаются только конечные матрицы. Поэтому для применения U′ вместо U необходим лишь соответствующий пересмотр учета «концевых эффектов» в конечных связях цепной последовательности. Эти эффекты легче учесть с помощью U, чем с U′.

Очевидно, что различные матрицы U, получаемые преобразованиями подобия, различаются в соответствии с тем, каким способом энергия (и соответствующий статистический вес), связанная с данным поворотом связи, распределяется между соседними парами.

моделей. Например, конформация $g^+g^-g^+$ приводит к сильному отталкиванию групп, разделенных пятью связями главной цепи. Поскольку в этой конформации имеются две *гош*-пары противоположного знака, она встречается редко вследствие взаимодействий групп, разделенных четырьмя связями, и поэтому рассмотрение ограничений, вызываемых взаимодействиями групп, разделенных пятью связями, излишне. Конформация $g^+g^+g^-g^-$ вызывает стерическое перекрытие групп, разделенных шестью скелетными связями. Если сохраняются тетраэдрические валентные углы и сохраняются вращения $|\varphi| = 120°$, то возникающее отталкивание можно сравнить с отталкиванием разделенных четырьмя связями групп в g^+g^-. Однако отталкивание групп, разделенных шестью связями, может быть легко уменьшено некоторым изменением промежуточных углов внутреннего вращения и поэтому имеет меньшее значение, чем стерическое перекрытие, вызываемое парой g^+g^-. Таким образом, очевидно, что значительные стерические отталкивания между скелетными группами, разделенными пятью — восьмью группами, в большинстве представляющих интерес цепей встречаются редко вследствие влияния более близких взаимодействий. За исключением особых случаев, их можно не рассматривать. Взаимодействия сильно удаленных групп статистически невероятны, и, кроме того, они сводятся к нулю пересчетом опытных данных к идеальным условиям, при которых эффективный исключенный объем для столкновения двух некоррелирующих удаленных по цепи элементов равен нулю, как это показано в гл. 2.

Если существенны взаимодействия помимо тех, которые зависят от углов внутреннего вращения ближайших соседей, то их можно включить в рассматриваемую схему хорошо известным приемом. Предположим, что надо рассматривать тройки поворотов связей. В таком случае «состояние» связи $i-2$ оказывает влияние на энергию, относящуюся к связи i. В соответствии с этим переопределяется «состояние» связи $i-1$ с тем, чтобы учесть поворотный изомер как связи $i-1$, так и связи $i-2$. Для каждой связи имеется ν^2 таких «состояний». Порядок матрицы статистических весов в связи с этим возрастает до $\nu^2 \times \nu^2$ вместо $\nu \times \nu$. Очевидно, что определенное таким способом состояние для связи i может заменить одно из состояний для связи $i-1$ только в том случае, если в связи $i-1$ реализуется один и тот же поворотный изомер в обоих состояниях. Отличны от нуля только те элементы расширенной матрицы статистических весов, которые удовлетворяют этому условию, т. е. элементы, соответствующие «переходам» $(\varphi_{i-2}, \varphi_{i-1}) \rightarrow (\varphi'_{i-1}, \varphi'_i)$, для которых $\varphi'_{i-1} = \varphi_{i-1}$. Видоизмененная таким способом формальная схема пригодна для цепей, в которых имеется протяженная, но конечная корреляция. Порядок требуемой матрицы статистических весов возрастает геометрически с увеличением протяженности взаимозависимости.

§ 4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА: ОБЩИЕ ФОРМУЛИРОВКИ

Конфигурационная статистическая сумма формально выражается в виде [см. соотношение (3.14)]

$$Z = \sum_{\{\varphi\}} \Omega_{\{\varphi\}} = \sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^{n-1} u_{\zeta\eta;\, i}, \qquad (3.17)$$

где суммирование производится по всем конфигурациям. Вычисление статистической суммы путем построения произведения статистических весов $u_{\zeta\eta}$ для каждой конфигурации и последующего суммирования произведений, как это следует из выражения (3.17), оказывается невыполнимым для цепи, состоящей более чем из 20 связей, даже с помощью быстродействующих электронных машин. К счастью, имеются другие методы оценки этой суммы произведений. Они применимы к цепям любой длины и требуют лишь небольших усилий при вычислениях.

В связи с выражением (3.14) было отмечено, что члены суммы в (3.17) состоят из произведений $\ldots u_{\beta\alpha} u_{\alpha\gamma} u_{\gamma\alpha} \ldots$, в которых первый индекс каждого множителя u должен совпадать со вторым индексом предшествующего ему в произведении множителя. Это содержится в схеме, применяемой для записи конфигурации $\{\varphi\}$ в виде соответствующего набора статистических весов. Такие произведения получаются при матричном умножении. Фактически, как мы сейчас покажем, вся сумма произведений может быть получена в результате матричного умножения. Матричные методы рассмотрения статистических свойств одномерных систем были введены Крамерсом и Ванье [19] в 1941 г. Эти авторы рассматривали ферромагнит Изинга [20], состоящий из гипотетической одномерной системы взаимодействующих с соседями магнитных диполей, на которые наложены квантовые ограничения; эта проблема весьма сходна с нашей. Большие возможности и эффективность матричных методов [21] оценки выражения (3.17) станут очевидными ниже.

Рассмотрим простую цепь, состоящую из $n+1$ одинаковых скелетных атомов или групп, соединенных n одинаковыми скелетными связями. Каждая связь, за исключением конечных, может принимать одно из двух поворотно-изомерных состояний (т. е. $\nu = 2$). Поворотные изомеры конечных связей не определены, поэтому статистические веса u_α и u_β для второй связи имеют только один индекс. При желании их можно представить в виде элементов диагональной матрицы, т. е.

$$\mathbf{U}_2 = \begin{bmatrix} u_\alpha & 0 \\ 0 & u_\beta \end{bmatrix}. \qquad (3.18)$$

Статистические веса последующих связей можно представить в виде матрицы 2×2

$$\mathbf{U}=\begin{bmatrix} u_{\alpha\alpha} & u_{\alpha\beta} \\ u_{\beta\alpha} & u_{\beta\beta} \end{bmatrix}. \qquad (3.19)$$

Греческие буквы применяются для обозначения поворотных изомеров; латинские буквы и численные индексы обычно обозначают номер связи.

Конфигурационная статистическая сумма Z для цепи из трех связей (например, *н*-бутан) представляется суммой элементов $\mathbf{U}_2$. Для $n=4$ Z равно сумме элементов в матрице

$$\mathbf{U}_2\mathbf{U}=\begin{bmatrix} u_\alpha u_{\alpha\alpha} & u_\alpha u_{\alpha\beta} \\ u_\beta u_{\beta\alpha} & u_\beta u_{\beta\beta} \end{bmatrix},$$

что соответствует состояниям $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$. Аналогично статистические веса восьми состояний цепи из пяти связей представляются элементами матричного произведения

$$\mathbf{U}_2\mathbf{U}^2=\begin{bmatrix} u_\alpha u_{\alpha\alpha}^2+u_\alpha u_{\alpha\beta}u_{\beta\alpha} & u_\alpha u_{\alpha\alpha}u_{\alpha\beta}+u_\alpha u_{\alpha\beta}u_{\beta\beta} \\ u_\beta u_{\beta\alpha}u_{\alpha\alpha}+u_\beta u_{\beta\beta}u_{\beta\alpha} & u_\beta u_{\beta\alpha}u_{\alpha\beta}+u_\beta u_{\beta\beta}^2 \end{bmatrix}.$$

Методом индукции получаем, что для цепи из n связей Z равно сумме элементов матрицы $\mathbf{U}_2\mathbf{U}^{n-3}$. Эту сумму можно выделить, умножая слева на $[1\ 1]$ и справа на соответствующий столбец:

$$Z=[1\ 1]\,\mathbf{U}_2\mathbf{U}^{n-3}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \qquad (3.20)$$

Обобщение этого результата на случай цепи, состоящей из связей для которых $\nu>2$, очевидно.

Тот же результат можно получить, переписав $\mathbf{U}_2$ в следующем виде:

$$\mathbf{U}_2=\begin{bmatrix} u_\alpha & u_\beta \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad (3.21)$$

и заменив выражение (3.20) на

$$Z=[1\ 0]\,\mathbf{U}_2\mathbf{U}^{n-3}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \qquad (3.22)$$

Эта формулировка обладает явным преимуществом, обусловленным тем, что в общем случае элементы первой строки в $\mathbf{U}$ соответствуют элементам, необходимым для $\mathbf{U}_2$. В обычном случае, когда $\nu=3$, элементы первой строки в $\mathbf{U}$ представляют статистические веса связи i, когда связь $i-1$ находится в *транс*-положении. В этой конформации взаимодействиями с предшествующими группами часто можно пренебречь. Тогда статистические веса в первой строке $\mathbf{U}$

принимают значения, фактически равные значениям для связи $i = 2$, т. е. для первой внутренней связи в цепи. Если это имеет место, то $\mathbf{U}$ может заменить $\mathbf{U}_2$, так как элементы всех строк, кроме первой, не имеют значения вследствие умножения слева на [1 0 0] или на [1 0], если $\nu = 2$. Если это условие выполняется, что обычно имеет место, то выражение (3.22) упрощается и принимает вид

$$Z = [1\ 0]\,\mathbf{U}^{n-2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \tag{3.23}$$

т. е. матрица $\mathbf{U}_2$, отличная от $\mathbf{U}$, не нужна.

Этот результат можно без труда обобщить на случай цепей, состоящих из различных связей, характеризуемых любым числом поворотных изомеров. Таким образом, в общем случае

$$Z = \mathbf{J}^* \left[\prod_{i=2}^{n-1} \mathbf{U}_i\right] \mathbf{J}, \tag{3.24}$$

где $\mathbf{J}^*$ и $\mathbf{J}$ — вектор-строка и вектор-столбец

$$\mathbf{J}^* = [1\ 0\ \ldots\ 0], \qquad \mathbf{J} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \tag{3.25}$$

порядка $1 \times \nu$ и $\nu \times 1$ соответственно. Последовательные пары связей могут быть одинаковыми или разными. Различия отражаются в различных $\mathbf{U}_i$. Вводится столько *разных* $\mathbf{U}_i$, сколько имеется разных пар связей, и соответствующие $\mathbf{U}_i$ должны перемножаться в порядке, определяемом структурой цепи. Если количество поворотных изомеров ν, соответствующих разным имеющимся связям, различно, то достаточно построить соответствующие прямоугольные матрицы $\mathbf{U}_i$, в которых число строк равно числу поворотных изомеров связи $i - 1$, а число столбцов равно числу изомеров для связи i.

Если цепь состоит из последовательности одинаковых структурных единиц, например таких, как $—NH—CH_2—CO—$, и эти единицы повторяются в регулярной последовательности по всей цепи, то матрицы $\mathbf{U}$ для разных пар связей повторяются циклически в произведении в (3.24). Пусть повторяющаяся единица содержит ξ связей, а произведение соответствующих матриц статистических весов в требуемом порядке мы обозначим $\mathbf{U}^{(\xi)}$. Тогда произведение в выражении (3.24) можно выразить через определенную таким образом матрицу, возведенную в некоторую степень. Иными словами,

$$Z = \mathbf{J}^* \mathbf{U}^{(\xi')} [\mathbf{U}^{(\xi)}]^{x-2}\, \mathbf{U}^{(\xi'')} \mathbf{J}, \tag{3.26}$$

где $\mathbf{U}^{(\xi')}$ и $\mathbf{U}^{(\xi'')}$ — произведения, которые учитывают связи, предшествующие и следующие за регулярной последовательностью $x-2$ *внутренних* единиц в цепи, и $n-2=\xi'+\xi''+(x-2)\xi$. Вычисление Z может быть значительно упрощено введением матрицы $\mathbf{U}^{(\xi)}$ для повторяющихся единиц, которая, согласно выражению (3.26), возводится в степень $x-2$. Этот множитель может быть получен путем последовательного возведения в квадрат $\mathbf{U}^{(\xi)}$. Таким способом число матричных перемножений в (3.24) может быть значительно сокращено.

Для цепи, в которой все связи и все валентные углы одинаковы, т. е. для простой цепи, выражения (3.24) и (3.26) сводятся к выражению

$$Z=\mathbf{J}^*\mathbf{U}^{n-2}\mathbf{J}, \tag{3.27}$$

которое также является обобщением (3.23) для $\nu \geqslant 2$. Статистическая сумма для такой цепи может быть сведена к скалярному алгебраическому выражению. Для этого предположим, что $\mathbf{U}$ диагонализуется преобразованием подобия

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{A}=\mathbf{\Lambda} \tag{3.28}$$

(см. приложение Б, где иллюстрируется этот метод). Здесь $\mathbf{\Lambda}$ — диагональная матрица, включающая в качестве элементов собственные значения λ_η, получаемые при решении векового уравнения

$$|\mathbf{U}-\lambda\mathbf{E}|=0 \tag{3.29}$$

(см. следующий параграф), где $\mathbf{E}$ — единичная матрица порядка ν. Перепишем соотношение (3.28) в следующем виде:

$$\mathbf{B}\mathbf{U}\mathbf{A}=\mathbf{\Lambda},$$

или

$$\mathbf{U}=\mathbf{A}\mathbf{\Lambda}\mathbf{B}, \tag{3.28а}$$

где $\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$. Подстановка этого выражения в соотношение (3.27) дает

$$Z=\mathbf{J}^*\mathbf{A}\mathbf{\Lambda}^{n-2}\mathbf{B}\mathbf{J}. \tag{3.30}$$

Вспоминая определения $\mathbf{J}^*$ и $\mathbf{J}$, даваемые выражениями (3.25), мы сразу находим

$$Z=[A_{11}\lambda_1^{n-2}, A_{12}\lambda_2^{n-2}, \ldots, A_{1\nu}\lambda_\nu^{n-2}]\begin{bmatrix}\sum\limits_{\eta=1}^{\nu} B_{1\eta}\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ \sum\limits_{\eta=1}^{\nu} B_{\nu\eta}\end{bmatrix},$$

где $A_{\zeta\eta}$ и $B_{\zeta\eta}$ — элементы матриц **A** и **B**. Отсюда следует, что

$$Z = \sum_{\zeta=1}^{\nu} \Gamma_{\zeta} \lambda_{\zeta}^{n-2}, \tag{3.31}$$

где

$$\Gamma_{\zeta} = A_{1\zeta} \sum_{\eta=1}^{\nu} B_{\zeta\eta}. \tag{3.32}$$

Этот результат точен в пределах применимости поворотно-изомерного приближения. Он может быть получен другим способом, приведенным в приложении В, который более близок к обычным методам статистики решетки Изинга [19, 21].

Статистическая сумма для простой цепи из n связей может быть выражена, согласно (3.31), в виде полинома от собственных значений λ_{ζ} в степени $n-2$. Коэффициенты Γ_{ζ} определяются соответствующими собственными векторами **U**. Они могут быть выражены через собственные значения, как показано в следующем параграфе. Для длинной цепи главным членом выражения (3.31) является член, соответствующий наибольшему собственному значению, которое мы обозначим λ_1; если цепь достаточно длинна, то этот член значительно превышает остальные. Тогда статистическая сумма в хорошем приближении дается выражением

$$Z \approx \Gamma_1 \lambda_1^{n-2} \quad \text{для больших } n. \tag{3.33}$$

Для большинства приложений требуется логарифм Z. Поэтому для достаточно больших n коэффициентом Γ_1 можно пренебречь и

$$Z_1 \approx \lambda_1^{n-2} \quad \text{при} \quad n \to \infty. \tag{3.34}$$

Наибольшее собственное значение λ_1 матрицы **U** играет роль, аналогичную той, которую играет статистическая сумма связи z для цепи с независимыми вращениями [см. (3.2), (3.6) и (1.35)]. Однако эти две величины не являются взаимозаменяемыми, так как это означало бы эквивалентность выражений для обоих видов цепей, а именно для цепей, в которых углы внутреннего вращения зависят от соседей, и цепей, где они независимы. Удивительно простой результат (3.34) можно было предсказать, рассмотрев выражение (3.27), так как доминирующий элемент матрицы, возведенной в n-ю степень, при неограниченном возрастании n стремится к n-й степени ее наибольшего собственного значения. Мы провели промежуточные выкладки, чтобы получить скалярные алгебраические выражения (3.31) и (3.32), которые можно применять без приближений к цепям любой длины.

Статистическая сумма (3.26) для цепи регулярно повторяющихся единиц, каждая из которых состоит из ξ связей, может быть также определена через собственные значения $\lambda_{\zeta}^{(\xi)}$ определенной выше матрицы $\mathbf{U}^{(\xi)}$. Статистическая сумма Z может быть выражена в виде

полинома по степеням этих собственных значений, т. е. по $(\lambda_\xi^{(\xi)})^{x-2}$, аналогично выражению (3.31). Вычисление коэффициентов затрудняется наличием множителей $U^{(\xi')}$ и $U^{(\xi'')}$ для конечных групп связей. Тем не менее для длинных цепей статистическая сумма и в этом случае также аппроксимируется выражением

$$Z \approx (\lambda_1^{(\xi)})^x, \tag{3.35}$$

аналогичным (3.34).

Таким образом, непреодолимые математические трудности, возникающие при прямом методе расчета конфигурационной статистической суммы по формуле (3.17) для больших n, разрешаются описанными выше методами. Конфигурационную статистическую сумму можно вычислить для любой цепи, обладающей определенной последовательностью связей, с помощью выражения (3.24). Если, как в сополимере, имеется несколько типов структурных единиц, то требуется соответствующее число матриц $U_t^{(\xi)}$; при этом каждая матрица $U_t^{(\xi)}$ состоит из произведения матриц для ξ связей, составляющих единицу t. Чтобы получить Z, нужно перемножить матрицы $U_t^{(\xi)}$ в порядке, определяемом структурой рассматриваемой молекулы. В общем случае их нельзя усреднить таким способом, который позволил бы описать набор молекул сополимера со статистически распределенными структурами усредненной матрицей $U^{(\xi)}$, возведенной в степень x, равную числу единиц в цепи (см. гл. 6). Перемножение матриц $U_t^{(\xi)}$ в соответствии с (3.24) легко выполнить для цепей, включающих до нескольких сотен единиц, с помощью цифровых электронно-вычислительных машин.

Для регулярных или гомополимерных цепей, состоящих из структурных единиц только одного вида, для описания остова цепи необходимо лишь одно произведение матриц $U^{(\xi)}$ и может быть применено выражение (3.26). Вычисления можно значительно упростить возведением матриц в квадрат. При этом произведение $[U^{(\xi)}]^{x-2}$, входящее в (3.26), получают последовательным возведением в квадрат произведений $U^{(\xi)}$. Для больших x число операций порядка $\ln x$ и, следовательно, не становится чрезмерным для цепей любой возможной длины. То же справедливо, конечно, и для простых цепей ($\xi = 1$), для которых применимо выражение (3.27).

Вычисление статистической суммы предпочтительно проводить скалярными методами, когда это возможно, и это осуществимо для цепей с однородной или регулярно повторяющейся структурой с помощью выражения (3.31). Это выражение является строгим в рамках поворотно-изомерного приближения и применимо к цепным молекулам любой длины. Особенно ценными оказываются упрощенные выражения (3.33) и (3.34) для Z в случае очень длинных регулярных цепей. Их применение к конечным цепям связано с пренебрежением влиянием концов цепи, где нарушается непрерывность взаимосвязи соседей.

§ 5. КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ДЛЯ ЦЕПЕЙ С ВЗАИМОЗАВИСИМЫМИ ТРЕХКРАТНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Матрица статистических весов для симметричных цепей с трехкратными потенциалами, в которых взаимозависимость ограничена ближайшими соседями, наиболее полно описывается выражением (3.16). Характеристическое уравнение, получаемое подстановкой выражения (3.16) в (3.29), можно представить в виде [1])

$$[\lambda-\sigma(\psi-\omega)]\,[\lambda^2-(1+\sigma\psi+\sigma\omega)\,\lambda+\sigma(\psi+\omega-2)]=0. \qquad (3.36)$$

Решения уравнения (3.36) имеют вид

$$\lambda_{1,2}=\left(\frac{1}{2}\right)\left[1+\sigma(\psi+\omega)\pm\sqrt{[1-\sigma(\psi+\omega)]^2+8\sigma}\right], \qquad (3.37)$$

$$\lambda_3=\sigma(\psi-\omega).$$

Матрицы правых и левых собственных векторов **A** и **B**=**A**$^{-1}$ легко определяются обычными способами, как это показано в приложении Б; они имеют вид

$$\mathbf{A}=\begin{bmatrix}1-\lambda_2 & -(\lambda_1-1) & 0\\ 1 & 1 & -1\\ 1 & 1 & 1\end{bmatrix}, \qquad (3.38)$$

$$\mathbf{B}=(\lambda_1-\lambda_2)^{-1}\begin{bmatrix}1 & (\lambda_1-1)/2 & (\lambda_1-1)/2\\ -1 & (1-\lambda_2)/2 & (1-\lambda_2)/2\\ 0 & -(\lambda_1-\lambda_2)/2 & (\lambda_1-\lambda_2)/2\end{bmatrix}. \qquad (3.39)$$

Из выражений (3.31), (3.32), (3.38) и (3.39) имеем

$$Z=\left(\frac{1-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\right)\lambda_1^{n-1}+\left(\frac{\lambda_1-1}{\lambda_1-\lambda_2}\right)\lambda_2^{n-1}, \qquad (3.40)$$

так как $\Gamma_3=0$. Поскольку $\lambda_1 \geqslant 1 \geqslant \lambda_2$ для любой комбинации положительных или равных нулю величин σ, ψ, ω, коэффициенты при λ_1^{n-1} и λ_2^{n-1} не отрицательны. Однако λ_2 может быть отрица-

---

[1]) Возможность записи этого уравнения в виде произведения линейных и квадратичных по λ выражений показывает, что матрица U может быть упрощена до формы 2 × 2. Эта форма, получаемая комбинацией двух *гош*-состояний, имеет вид

$$\mathrm{U}=\begin{bmatrix}1 & 2\sigma\\ 1 & \sigma(\psi+\omega)\end{bmatrix}.$$

Эти два состояния эквивалентны по симметрии, но не идентичны, и когда связи рассматриваются по отдельности, а не последовательными парами или большими группами, такая запись U не означает утраты точности. В последующих главах, где рассматривается усреднение произведений матриц преобразования T, необходимо различать состояния g^+ и g^-. Поэтому мы сохраняем U в форме 3 × 3, согласно выражению (3.16).

тельным, и в этом случае знак второго члена в выражении (3.40) меняется в зависимости от n. Обычно сходимость осуществляется быстро.

Если потенциалы внутреннего вращения связей не зависят друг от друга, то $\psi = \omega = 1$, что дает $\lambda_1 = 1 + 2\sigma$ и $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$. В этом случае λ_1 сводится к z в выражении (3.2) и Z определяется выражением (3.6).

§ 6. СРЕДНИЕ КОНФОРМАЦИИ СВЯЗИ

Статистический вес $\Omega_{\{\varphi\}}$ конфигурации $\{\varphi\}$ определяет относительную вероятность ее осуществления или частоту, с которой она встречается в равновесном статистическом ансамбле молекул. *Вероятность* того, что данная молекула обладает этой конфигурацией, равна статистическому весу, деленному на сумму статистических весов всех возможных конфигураций. Эта сумма как раз и является конфигурационной статистической суммой Z [см. выражение (3.17)]. Следовательно, вероятность данной конфигурации равна

$$p_{\{\varphi\}} = Z^{-1} \prod_{i=2}^{n-1} u_{\zeta\eta;\, i}. \tag{3.41}$$

Различие между статистическими весами и вероятностями очень существенно, как показано на ряде примеров в последующих параграфах.

Рассмотрим вероятность $p_{\eta;\, i}$ того, что связь i находится в состоянии η. Определенная таким образом $p_{\eta;\, i}$ является априорной вероятностью в отличие от *условной* вероятности, которая зависит от других условий, таких, как существование некоторых соседних связей в определенных состояниях. Вероятность $p_{\eta;\, i}$ равна отношению суммы статистических весов всех конфигураций, в которых связь i находится в состоянии η, к Z. Она выражается формулой

$$p_{\eta;\, i} = Z^{-1}\mathbf{J}^* \Big[\prod_{h=2}^{i-1} \mathbf{U}_h\Big]\, \mathbf{U}'_{\eta;\, i} \Big[\prod_{j=i+1}^{n-1} \mathbf{U}_j\Big]\, \mathbf{J}, \tag{3.42}$$

где $\mathbf{U}'_{\eta;\, i}$ — матрица, получаемая из $\mathbf{U}_i$ заменой на нуль всех элементов, за исключением элементов η-го столбца. Очевидно, что таким способом мы сохраняем в сумме статистических весов $\Omega_{\{\varphi\}}$ по всем конфигурациям $\{\varphi\}$ цепи только те члены, которые удовлетворяют условию $\varphi_i = \varphi_{\eta;\, i}$.

Можно также определить $\mathbf{U}'_{\eta;\, i}$ как частную производную

$$\mathbf{U}'_{\eta;\, i} = \frac{\partial \mathbf{U}_i}{\partial \ln \mathbf{u}_{\eta;\, i}}, \tag{3.43}$$

где $\mathbf{U}_i$ рассматривается как функция ее векторов-столбцов $\mathbf{u}_{\eta;\, i}$.

Вероятность того, что связи $i-1$ и i одновременно находятся в состояниях ζ и η соответственно, выражается в аналогичном виде

$$p_{\zeta\eta;\, i} = Z^{-1}\mathbf{J}^* \left[\prod_{h=2}^{i-1} \mathbf{U}_h\right] \mathbf{U}'_{\zeta\eta;\, i} \left[\prod_{j=i+1}^{n-1} \mathbf{U}_j\right] \mathbf{J}, \tag{3.44}$$

где $2 < i < n$, и

$$\mathbf{U}'_{\zeta\eta;\, i} = \frac{\partial \mathbf{U}_i}{\partial \ln u_{\zeta\eta;\, i}},$$

т. е. $\mathbf{U}'_{\zeta\eta;\, i}$ — матрица, получаемая из $\mathbf{U}_i$ вычеркиванием всех элементов, кроме $u_{\zeta\eta;\, i}$. Отметим, что

$$p_{\eta;i} = \sum_{\zeta=1}^{\nu} p_{\zeta\eta;\, i} = \sum_{\zeta=1}^{\nu} p_{\eta\zeta;\, i+1}. \tag{3.45}$$

Пусть число всех связей от $i=2$ до $n-1$ в поворотном состоянии η, усредненное по всем равновесным конфигурациям, равно

$$\langle n_\eta \rangle = (n-2)\, p_\eta. \tag{3.46}$$

Согласно этому выражению, p_η является априорной вероятностью состояния η, усредненной по всем внутренним связям цепи от $i=2$ до $n-1$. Иначе говоря,

$$p_\eta = (n-2)^{-1} \sum_{i=2}^{n-1} p_{\eta;\, i}. \tag{3.47}$$

Сумма, получаемая подстановкой выражения (3.42) в (3.47), включает ряд членов, представляющих собой произведения матриц. Оценка этой суммы дает простую иллюстрацию метода, который применяется в дальнейшем для суммирования более сложных рядов этого вида.

Этот ряд, представляющий $(n-2)\, p_\eta$, состоит из всех членов, получаемых из произведения $\mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_{n-1}$ заменой одного из множителей соответствующей ему матрицей $\mathbf{U}'$. Единственным свойством этих матриц, которое надо иметь в виду, является их некоммутативность; в других отношениях мы пока можем считать их скалярными величинами. Получение необходимых членов начнем с $\mathbf{U}_2$ и $\mathbf{U}'_2$, затем к первому из них добавим множители $\mathbf{U}_3$ и $\mathbf{U}'_3$ и ко второму $\mathbf{U}_3$ и получим $\mathbf{U}_2\mathbf{U}_3$, $\mathbf{U}_2\mathbf{U}'_3$ и $\mathbf{U}'_2\mathbf{U}_3$. Следующая группа членов получается добавлением $\mathbf{U}_4$ и $\mathbf{U}'_4$ к первому из трех предшествующих членов и $\mathbf{U}_4$ к двум другим членам. Рассмотрим полученную таким образом группу различных членов, каждый из которых состоит из $i-1$ множителей. Пусть $\mathbf{S}_i$ обозначает член $\mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_i$, не содержащий штрихованных множителей, а $\mathbf{S}'_i$ — сумму всех членов, содержащих один штрихованный множитель. Тогда определенные таким образом подгруппы $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}'_i$ запишем как элементы матрицы-

строки и умножим следующим образом:

$$[S_i\ S_i'] \begin{bmatrix} U_{i+1} & U_{i+1}' \\ 0 & U_{i+1} \end{bmatrix},$$

где 0 — нулевая матрица порядка $\nu \times \nu$. В результате этого умножения получается группа членов для последовательности $i+1$ связей, т. е.

$$[S_{i+1}\quad S_{i+1}'],$$

и эти члены разделены на две подгруппы по тому же принципу, что и выше. Повторное умножение на соответствующую матрицу для связи $i+2$ дает члены более высокой степени по U и т. д. На каждой стадии умножения член S_i порождает член S_{i+1}, лишенный штрихованного множителя, а также член $S_i'U_{i+1}$, принадлежащий к подгруппе S_{i+1}'. Первый член возникает из первого столбца и на следующем этапе процесса генерации повторяет роль своего предшественника, второй член получается из второго столбца и поэтому может взаимодействовать только со второй строкой последующей квадратной матрицы. Согласно правилу матричного умножения, члены, получаемые из соответствующих *столбцов*, умножаются на члены в соответствующих *строках* квадратной матрицы, применяемой на следующем этапе. Квадратная матрица построена так, что если член содержит U', то он сам и им порождаемые члены включают только матрицы U в качестве последующих множителей.

Очевидно, искомая сумма получается из выражения

$$[E\quad 0]\ [\prod_{i=2}^{n-1} \hat{U}_{\eta;\,i}] \begin{bmatrix} 0 \\ E \end{bmatrix}, \qquad (3.48)$$

где $\hat{U}_{\eta;\,i}$ — «суперматрица»

$$\hat{U}_{\eta;\,i} = \begin{bmatrix} U & U_\eta' \\ 0 & U \end{bmatrix}_i, \qquad 1 < i < n, \qquad (3.49)$$

элементами которой являются матрицы. Порядковый индекс i у скобок относится к заключенным в них величинам. Поэтому интересующая нас средняя вероятность дается выражением

$$p_\eta = (n-2)^{-1} Z^{-1} \mathscr{J}^* [\prod_{i=2}^{n-1} \hat{U}_{\eta;\,i}]\, \mathscr{J}^*, \qquad (3.50)$$

где $\mathscr{J}^*$ — строка, первый элемент которой равен единице, а $2\nu-1$ последующих элементов равны нулю, $\mathscr{J}$ — столбец, состоящий из ν нулей, за которыми следует ν элементов, равных единице. Таким образом,

$$\mathscr{J}^* = [J^*\ 0 \ldots 0] = [1\ 0 \ldots 0] \qquad (3.51)$$

и

$$\mathscr{Y}=\begin{bmatrix}0\\ \vdots\\ 0\\ \mathbf{J}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\ \vdots\\ 0\\ 1\\ \vdots\\ 1\end{bmatrix}. \tag{3.52}$$

Эти определения $\mathscr{Y}^*$ и $\mathscr{Y}$ будут обобщены для дальнейших применений как строка и столбец *такого порядка, который согласуется* с матрицами, применяемыми в рассматриваемом случае. Первый элемент $\mathscr{Y}^*$ всегда единица, а все последующие — нули; матрица $\mathscr{Y}$ состоит из нужного числа нулей, за которыми следует $\mathbf{J}$, т. е. ν единиц.

Средняя вероятность появления пар $\zeta\eta$ аналогично выражается в виде

$$p_{\zeta\eta}=\frac{\langle n_{\zeta\eta}\rangle}{n-3}=(n-3)^{-1}Z^{-1}\mathscr{Y}^*\left[\prod_{i=2}^{n-1}\hat{\mathbf{U}}_{\zeta\eta,\,i}\right]\mathscr{Y}, \tag{3.53}$$

где

$$\hat{\mathbf{U}}_{\zeta\eta;\,i}=\begin{bmatrix}\mathbf{U} & \mathbf{U}'_{\zeta\eta}\\ 0 & \mathbf{U}\end{bmatrix}_i, \qquad 2<i<n. \tag{3.54}$$

Для $i=2$ мы полагаем $\mathbf{U}'_{\zeta\eta}=0$, так как предшествующей связи нельзя приписать вращательное состояние.

Этой процедурой удобно воспользоваться для определения температурных коэффициентов[1]). Например,

$$\frac{dZ}{dT}=\mathbf{J}^*\left\{\mathbf{U}'_{T;\,2}\prod_{i=3}^{n-1}\mathbf{U}_i+\mathbf{U}_2\mathbf{U}'_{T;\,3}\prod_{i=4}^{n-1}\mathbf{U}_i+\ldots+\left[\prod_{i=2}^{n-2}\mathbf{U}_i\right]\mathbf{U}'_{T;\,n-1}\right\}\mathbf{J},$$

где $\mathbf{U}'_{T;\,i}=d\mathbf{U}_i/dT$. Громоздкое выражение для dZ/dT может быть записано в сжатом виде

$$\frac{dZ}{dT}=\mathscr{Y}^*\left[\prod_{i=2}^{n-1}\hat{\mathbf{U}}_{T;i}\right]\mathscr{Y}, \tag{3.55}$$

где

$$\hat{\mathbf{U}}_{T;\,i}=\begin{bmatrix}\mathbf{U} & \hat{\mathbf{U}}'_T\\ 0 & \mathbf{U}\end{bmatrix}_i. \tag{3.56}$$

[1]) Неопубликованные данные Джернигана и Флори.

Температурный коэффициент числителя в (3.50) принимает аналогичный вид

$$\frac{d\,[Z\,(n-2)\,p_{\eta}]}{dT} = \mathscr{J}^*\Big[\prod_{i=2}^{n-1} \hat{\hat{\mathrm{U}}}_{\eta,\,T;\,i}\Big]\mathscr{J}, \tag{3.57}$$

где

$$\hat{\hat{\mathrm{U}}}_{\eta,\,T;\,i} = \begin{bmatrix} \hat{\mathrm{U}}_{\eta} & \hat{\mathrm{U}}'_{\eta,\,T} \\ 0 & \hat{\mathrm{U}}_{\eta} \end{bmatrix}_i \tag{3.58}$$

и

$$\hat{\mathrm{U}}'_{\eta,\,T;\,i} = \frac{d\hat{\mathrm{U}}_{\eta;\,i}}{dT}.$$

Температурный коэффициент dp_{η}/dT может быть вычислен с помощью этих общих соотношений, применимых к цепям любой длины. Температурные коэффициенты для $p_{\zeta\eta}$ могут быть рассмотрены таким же способом.

Для гомополимерной цепи, состоящей из регулярно повторяющихся структурных единиц, произведения матриц могут быть представлены как возведенный в некоторую степень фактор, соответствующий произведению матриц для последовательности связей в отдельной структурной единице. Тогда применимы описанные выше методы.

В качестве прототипов гомополимерных цепей, состоящих из повторяющихся единиц одного типа, мы рассмотрим простые цепи, обладающие повторяющейся единицей, состоящей только из одной связи. В таком случае в выражениях (3.49), (3.54), (3.56) и (3.58) порядковые индексы могут быть опущены, и различные произведения сводятся к степеням их аргументов. Так, например, выражение (3.50) для p_{η} может быть заменено выражением

$$p_{\eta} = (n-2)^{-1}Z^{-1}\mathscr{J}^*\hat{\mathrm{U}}_{\eta}^{n-2}\mathscr{J}. \tag{3.59}$$

Матрица $\hat{\mathrm{U}}$ неприводима, т. е. она не может быть диагонализована преобразованием подобия. Поэтому p_{η} нельзя представить как полином по степеням собственных значений $\hat{\mathrm{U}}_{\eta}$. Тем не менее простые выражения для средних априорных вероятностей $p_{\zeta\eta}$ и p_{η} в пределе для больших n (или больших x) можно получить с помощью более удобной процедуры, хотя и носящей менее общий характер, которую мы теперь опишем.

Рассмотрим выражение (3.17) для Z. Среднее число пар связей в состояниях $\zeta\eta$ равно

$$\langle n_{\zeta\eta}\rangle = Z^{-1}\sum_{\{\varphi\}} n_{\zeta\eta}\Omega_{\{\varphi\}},$$

где $n_{\zeta\eta}$ — число пар $\zeta\eta$ в конфигурации $\{\varphi\}$. Величины $u_{\zeta\eta}$ входят в $\Omega_{\{\varphi\}}$ в степени $n_{\zeta\eta}$. Воспользовавшись выражением (3.17) и применяя обычное в статистической механике преобразование, получаем

$$\langle n_{\zeta\eta}\rangle = u_{\zeta\eta} Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial u_{\zeta\eta}} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln u_{\zeta\eta}}. \tag{3.60}$$

Средняя доля пар из общего числа $n-3$, находящихся в состояниях $\zeta\eta$, равна

$$p_{\zeta\eta} = \frac{\langle n_{\zeta\eta}\rangle}{n-3} = (n-3)^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln u_{\zeta\eta}}. \tag{3.61}$$

Выполняемое в выражениях (3.60) и (3.61) частное дифференцирование выражения (3.31) по элементу $u_{\zeta\eta}$ матрицы $\mathbf{U}$ приводит к чрезвычайно сложному выражению. Поэтому мы ограничимся предельным результатом для больших n, когда допустимо применение для Z выражения (3.34). В этом случае

$$p_{\zeta\eta} = \frac{\langle n_{\zeta\eta}\rangle}{n} = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln u_{\zeta\eta}}, \quad n \to \infty. \tag{3.62}$$

Этим выражением можно воспользоваться для непосредственного вычисления априорных парных вероятностей. Иногда может оказаться предпочтительной другая трактовка этого результата. Она получается из соотношения

$$\frac{\partial \lambda_\varkappa}{\partial \ln u_{\zeta\eta}} = u_{\zeta\eta} A_{\eta\varkappa} B_{\varkappa\zeta}, \tag{3.63}$$

где $A_{\eta\varkappa}$ и $B_{\varkappa\zeta}$ — элементы правых и левых собственных векторов. Отсюда следует, что

$$p_{\zeta\eta} = \frac{u_{\zeta\eta} A_{\eta 1} B_{1\zeta}}{\lambda_1}, \quad n \to \infty. \tag{3.64}$$

Приведем доказательство соотношения (3.63), данное Бирштейн и Птицыным (см. [22]). Согласно выражению (3.28) с заменой $\mathbf{A}^{-1}$ на $\mathbf{B}$,

$$\lambda_\varkappa = \sum_{\alpha,\beta} B_{\varkappa\alpha} u_{\alpha\beta} A_{\beta\varkappa}. \tag{3.65}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \lambda_\varkappa}{\partial u_{\zeta\eta}} = B_{\varkappa\zeta} A_{\eta\varkappa} + \sum_{\alpha,\beta} \left(u_{\alpha\beta} A_{\beta\varkappa} \frac{\partial B_{\varkappa\alpha}}{\partial u_{\zeta\eta}} + B_{\varkappa\alpha} u_{\alpha\beta} \frac{\partial A_{\beta\varkappa}}{\partial u_{\zeta\eta}} \right). \tag{3.66}$$

Но из соотношений $\mathbf{UA} = \mathbf{A\Lambda}$ и $\mathbf{BU} = \mathbf{\Lambda B}$ мы получаем соответственно

$$\begin{aligned} \sum_\beta u_{\alpha\beta} A_{\beta\varkappa} &= A_{\alpha\varkappa} \lambda_\varkappa, \\ \sum_\alpha B_{\varkappa\alpha} u_{\alpha\beta} &= \lambda_\varkappa B_{\varkappa\beta}. \end{aligned} \tag{3.67}$$

Подстановка выражений (3.67) в сумму в (3.66) дает

$$\lambda_\varkappa \left(\sum_\alpha A_{\alpha\varkappa} \frac{\partial B_{\varkappa\alpha}}{\partial u_{\zeta\eta}} + \sum_\beta B_{\varkappa\beta} \frac{\partial A_{\beta\varkappa}}{\partial u_{\zeta\eta}} \right) = \lambda_\varkappa \sum_\alpha \frac{\partial (B_{\varkappa\alpha} A_{\alpha\varkappa})}{\partial u_{\zeta\eta}} = 0,$$

так как $\mathbf{BA} = \mathbf{E}$. Без этого члена (3.66) сводится к (3.63).

Доля связей длинной цепи, находящихся в состоянии η, равна

$$p_\eta = \sum_\zeta p_{\zeta\eta} = \sum_\zeta \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln u_{\zeta\eta}} \quad \text{при} \quad n \to \infty. \tag{3.68}$$

Воспользовавшись (3.63), получаем выражение

$$p_\eta = \lambda_1^{-1} A_{\eta 1} \sum_\zeta u_{\zeta\eta} B_{1\zeta},$$

которое с помощью (3.67) приводится к виду

$$p_\eta = A_{\eta 1} B_{1\eta} \quad \text{при} \quad n \to \infty. \tag{3.69}$$

Вероятность того, что связь 2 простой цепи *любой длины n* находится в состоянии η, легко выразить в алгебраическом виде. Согласно (3.42), для $i = 2$ имеем

$$p_{\eta;\,2} = Z^{-1} \mathbf{J}^* \mathbf{U}'_{\eta;\,2} \mathbf{U}^{n-3} \mathbf{J} = Z^{-1} \mathbf{J}^* \mathbf{U}'_{\eta;\,2} \mathbf{A} \Lambda^{n-3} \mathbf{B} \mathbf{J}. \tag{3.70}$$

Поскольку матрица $\mathbf{U}_2$ должна быть в виде (3.21), отсюда следует, что $\mathbf{J}^*\mathbf{U}'_{\eta;\,2}$ — матрица-строка, в которой отличен от нуля только один элемент, а именно $u_{\eta;\,2}$, который является элементом 1, η матрицы $\mathbf{U}_2$. (Согласно приведенным выше соображениям, можно ожидать, что $u_{\eta;\,2}$ равен элементу $u_{1\eta}$ матрицы $\mathbf{U}$.) Следовательно, априорная вероятность для связи 2 имеет вид

$$p_{\eta;\,2} = Z^{-1} u_{\eta;\,2} [A_{\eta 1} A_{\eta 2} \ldots A_{\eta\nu}] \Lambda^{n-3} \begin{bmatrix} \sum B_{1\zeta} \\ \vdots \\ \sum B_{\nu\zeta} \end{bmatrix} =$$

$$= \frac{u_{\eta;\,2} \sum\limits_{\varkappa,\,\zeta} A_{\eta\varkappa} B_{\varkappa\zeta} \lambda_\varkappa^{n-3}}{\sum\limits_\varkappa \Gamma_\varkappa \lambda_\varkappa^{n-2}}, \tag{3.71}$$

где $\Gamma_\varkappa$ определяется (3.32). Очевидно, такое же выражение применимо к предпоследней связи на противоположном конце цепи рассматриваемого вида, т. е. к связи $n - 1$. Для достаточно длинных цепей, для которых допустимо сохранять только члены с наибольшим собственным значением λ_1, мы имеем простое выражение

$$p_{\eta;\,2} = p_{\eta;\,n-1} = \frac{u_{\eta;\,2} A_{\eta;\,1}}{\lambda_1 A_{11}} \quad \text{при} \quad n \to \infty, \tag{3.72}$$

которое следует из (3.32) и (3.71).

Для априорных вероятностей $p_{\eta;\,i}$ и $p_{\zeta\eta;\,i}$ с $2 < i < n-1$ не имеется аналогичного способа упрощения. Но они могут быть легко вычислены для цепей любой длины с помощью выражений (3.42) и (3.44).

Иногда представляют интерес длины участков цепей, находящихся в данном поворотно-изомерном состоянии. Они непосредственно получаются с помощью выведенных выше величин. Например, средняя длина последовательности *транс*-связей в длинной цепи с трехкратным потенциалом равна

$$\langle y_t \rangle = \frac{\langle n_t \rangle}{\langle n_{tg+} \rangle + \langle n_{tg-} \rangle} = \frac{\langle n_t \rangle}{2\langle n_{tg+} \rangle} = \frac{p_t}{2p_{tg+}}. \qquad (3.73)$$

Средняя длина *гош*-последовательностей одного знака равна

$$\langle y_{g+} \rangle = \langle y_{g-} \rangle = \frac{\langle n_{g+} \rangle}{\langle n_{g+t} \langle + \rangle n_{g+g-} \rangle} = \frac{p_{g+}}{p_{g+t} + p_{g+g-}}. \qquad (3.74)$$

§ 7. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотрим гипотетическую цепь с трехкратными потенциалами, для которых статистические веса [см. (3.16)] определены как $\sigma = \psi = 1$ и $\omega = 0$. Тогда

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (3.75)$$

Эта цепь отличается от поворотно-изомерного состояния, аналогичного свободному вращению, при котором все состояния имеют одинаковые веса, лишь заменой в $\mathbf{U}$ элементов 2, 3 и 3, 2 нулем. Однако вероятности различных конформаций связи заметно отличаются от случая свободного вращения, как видно из приведенных ниже численных результатов.

Из выражений (3.37) — (3.39) следует

$$\lambda_{1,2} = 1 \pm \sqrt{2}, \qquad \lambda_3 = 1,$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \sqrt{2} & -\sqrt{2} & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{B} = \left(\frac{1}{4}\right) \begin{bmatrix} \sqrt{2} & 1 & 1 \\ -\sqrt{2} & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 2 \end{bmatrix}.$$

Априорные вероятности второго порядка для больших n, вычисленные с помощью выражения (3.64) и представленные для удобства

в виде матрицы, равны

$$\mathbf{P} \equiv [p_{\zeta\eta}] = \begin{bmatrix} (\sqrt{2}-1)/2 & (2-\sqrt{2})/4 & (2-\sqrt{2})/4 \\ (2-\sqrt{2})/4 & (\sqrt{2}-1)/4 & 0 \\ (2-\sqrt{2})/4 & 0 & (\sqrt{2}-1)/4 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 0{,}207 & 0{,}1465 & 0{,}1465 \\ 0{,}1465 & 0{,}1035 & 0 \\ 0{,}1465 & 0 & 0{,}1035 \end{bmatrix}. \quad (3.76)$$

Вероятности первого порядка, вычисленные при помощи выражения (3.69), равны

$$p_t = \frac{1}{2}, \qquad p_{g^+} = p_{g^-} = \frac{1}{4}.$$

Доля предпоследних связей, находящихся в *транс*-конформации, согласно (3.72), равна

$$p_{t;\,2} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414.$$

Из сравнения выражений (3.76) и (3.75) очевидно, что необходимо отличать вероятности от статистических весов. Хотя статистический вес разрешенной *гош*-конформации равен весу *транс*-конформации, вероятность ее осуществления в длинной цепи равна лишь половине вероятности *транс*-состояния. Предпоследние связи чаще принимают *гош*-состояния, чем внутренние связи, так как они взаимодействуют лишь с одним соседом. Отметим также отличие априорных вероятностей второго порядка от произведений вероятностей первого порядка. Так,

$$\begin{aligned} p_{tt} &= 0{,}207 &&< p_t^2 &&= 0{,}250, \\ p_{tg^+} &= 0{,}1465 &&> p_t p_{g^+} &&= 0{,}125, \\ p_{g^+g^+} &= 0{,}1035 &&> p_{g^+}^2 &&= 0{,}0625, \\ p_{g^+g^-} &= 0 &&< p_{g^+g^-} &&= 0{,}0625. \end{aligned}$$

Эти неравенства подчеркивают непригодность индивидуального рассмотрения связей без учета их взаимодействий с соседями.

Во втором примере положим $\sigma = 1/2$, $\psi = 1$ и $\omega = 0$, т. е.

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & 1/2 & 0 \\ 1 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}. \quad (3.77)$$

Эти веса близки к значениям, характерным для полиметиленовой цепи. Тогда

$$\lambda_{1,2} = \frac{3 \pm \sqrt{17}}{4} = 1{,}781 \quad \text{или} \quad -0{,}281,$$

и необходимые правые и левые собственные вектора равны

$$\mathbf{A}_1 = \begin{bmatrix} 1,281 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}_1^* = [0,485, \quad 0,1894, \quad 0,1894],$$

что приводит к следующим значениям $p_{\zeta\eta}$:

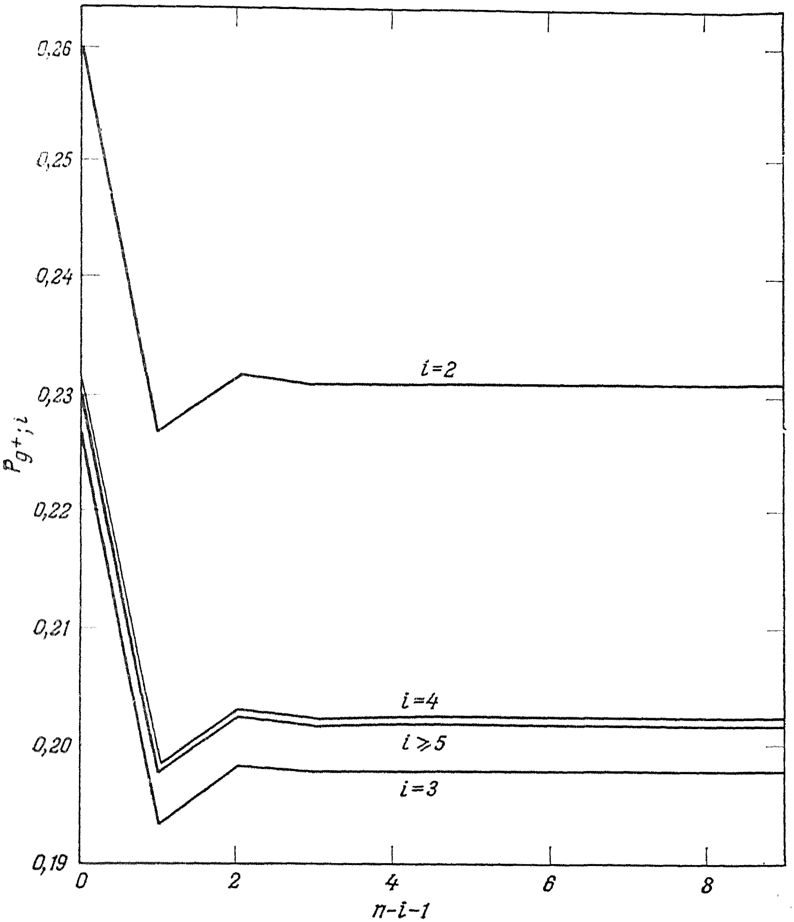
$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} 0,349 & 0,136 & 0,136 \\ 0,136 & 0,053 & 0 \\ 0,136 & 0 & 0,053 \end{bmatrix}.$$

Кроме того, $p_t = 0,621$, $p_{g^+} = p_{g^-} = 0,189$ и $p_{t;\,2} = 0,562$. Этот пример снова демонстрирует неравенство между статистическими весами и вероятностями и еще раз подчеркивает, что $p_{\zeta\eta} \neq p_\zeta p_\eta$.

Предыдущие простые иллюстративные расчеты ограничивались цепями бесконечной длины. Соответствующие величины могут быть вычислены для цепей любой длины с помощью выражений (3.42) и (3.44). Заселенности поворотно-изомерных состояний для *н*-алканов, вычисленные Джерниганом [1]) с помощью этих соотношений, приведены на фиг. 7—9. Были выбраны следующие значения параметров: $\sigma = 0,54$; $\psi = 1,00$, $\omega = 0,088$, соответствующие полиметиленовой цепи при температурах 400—450° К (см. гл. 5). На фиг. 7 приведена зависимость априорной вероятности $p_{g^+;\,i}$ [равной $p_{g^-;\,i} = (1 - p_{t;\,i})/2$] от длины цепи, выраженной как $n - i - 1$ для различных указанных значений i. Величина $n - i - 1$ выражает избыток числа связей по сравнению с минимальным числом, необходимым для появления i-й внутренней связи. Точки для различных значений n соединены прямыми линиями. Повторяющиеся результаты появляются при различных значениях i. Так, $p_{g^+;\,i}$ для $i = 2$, $n = 4$ $(n - i - 1 = 1)$ равно $p_{g^+;\,i}$ для $i = 3$, $n = 4$ $(n - i - 1 = 0)$; кроме того, $p_{g^+;\,i}$ одинаковы для $n = 5$, $i = 2$ и для $n = 5$, $i = 4$ и т. д. Величины $p_{g^+;\,i}$ осциллируют и по i, и по n. Для данного i они быстро достигают своих асимптотических значений с ростом n. Зависимость этих асимптотических значений от i может быть установлена из пересечения линий в правой части фиг. 7. Связи, следующие за четвертой, незначительно отличаются от связей, еще более удаленных от конца цепи.

На фиг. 8 и 9 приведены аналогичные зависимости априорных вероятностей для различных состояний пар связей $i - 1$, i в полиметиленовой цепи. Вычисления были выполнены с помощью выражения (3.44) [1]). Здесь также видна заметная зависимость от близости концов цепи. Асимптотические значения ($p_{tt} = 0,321$, $p_{g^+t} = 0,138$, $p_{g^+g^+} = 0,059$, $p_{g^+g^-} = 0,0052$) для внутренних пар связей быстро достигаются с ростом i для длинных цепей. Доля пар g^+g^- меньше,

[1]) Неопубликованные данные Джернигана и Флори.

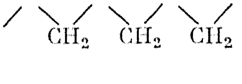


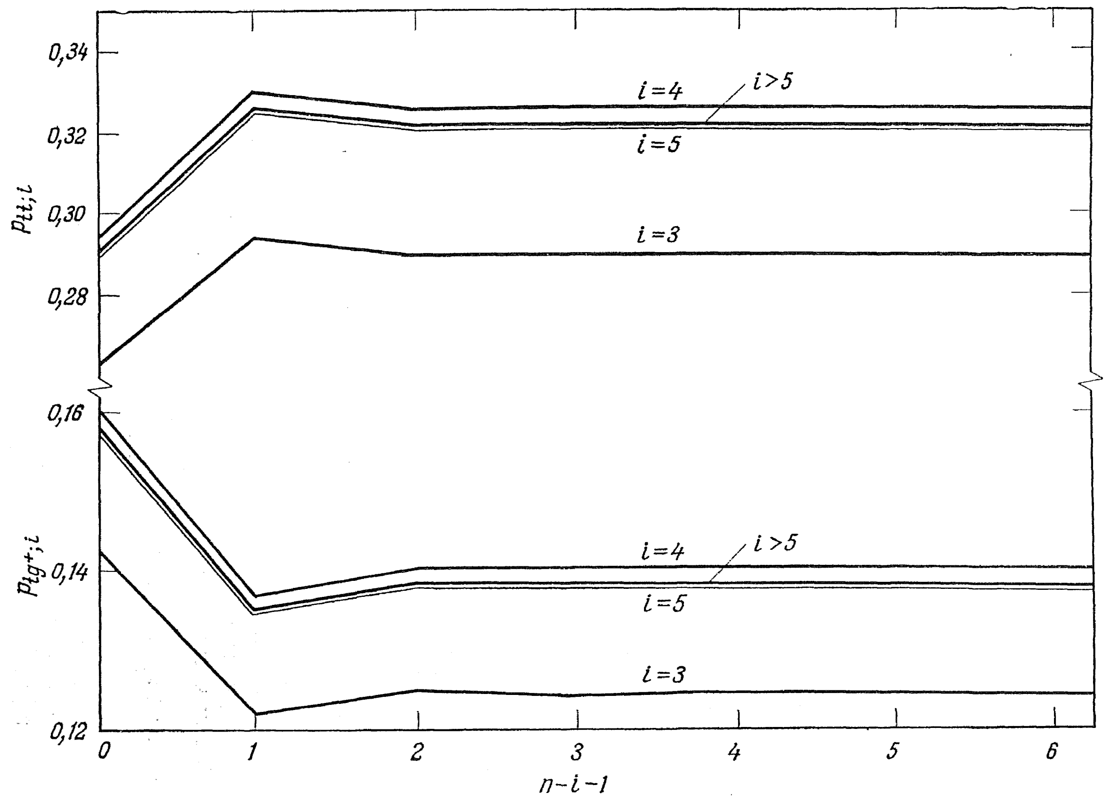
Фиг. 7. Зависимость доли связей $i = 2, 3, 4$ и $\geqslant 5$ в полиметиленовой цепи, находящихся в одном из *гош*-состояний ($p_{g+;\,i} = p_{g-;\,i}$), от общей длины цепи, выраженной как число связей, превышающих минимальное для связи i число $i + 1$.

Расчеты проведены Джерниганом и Флори по формуле (3.42) с $\sigma = 0{,}54$, $\psi = 1{,}00$ и $\omega = 0{,}088$; см. гл. 5.

чем это можно было бы предположить, исходя из численного значения $\sigma^2\omega$. Однако влияние на средние размеры цепи, обусловленное включением этих пар, непропорционально велико (см. гл. 5).

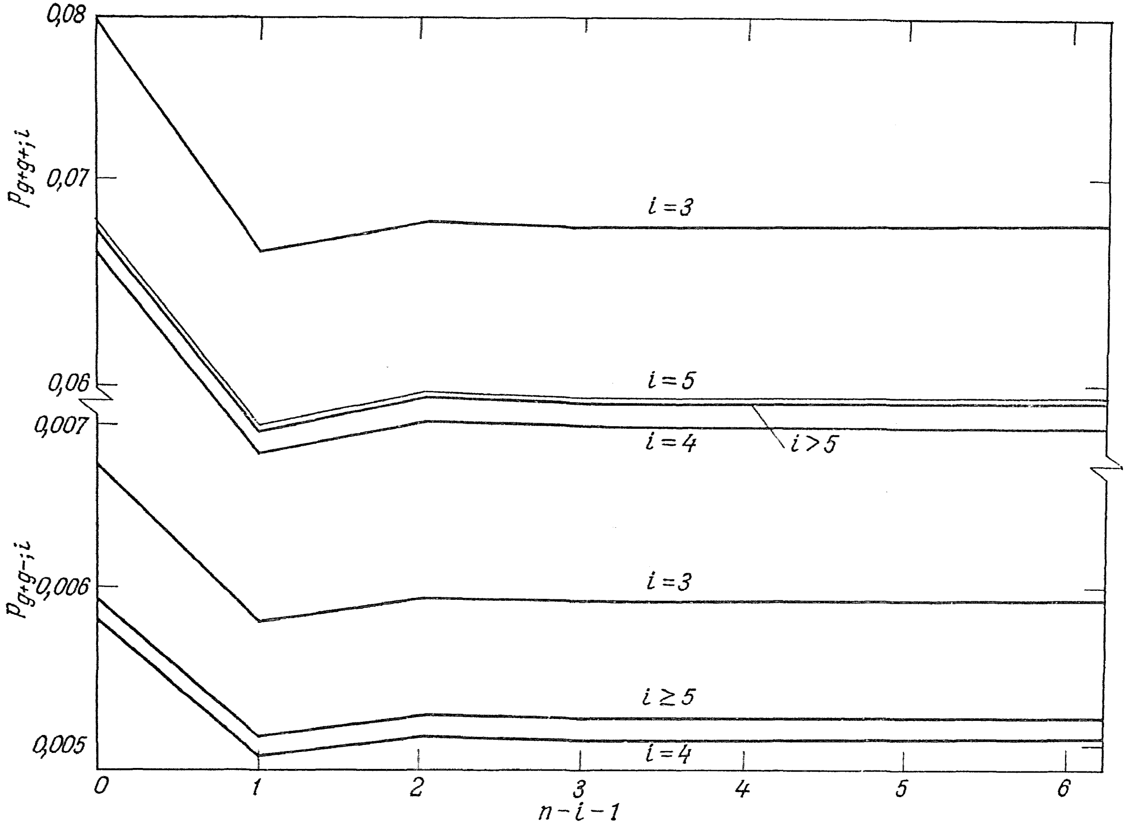
Еще одним интересным примером является цепь полиоксиметилена (ПОМ)





Фиг. 8. Зависимость от $n - i - 1$ вероятностей второго порядка $p_{tt;\,i}$ и $p_{tg^+;\,i}$ для пары связей $i - 1$, i в цепи ПМ, вычисленная для указанных значений i.

Расчеты проведены Джерниганом и Флори по формуле (3.44) с применением параметров, приведенных в подписи к фиг. 7. Точки для пары $i - 1$, i в tg^+-конформации отвечают также g^+t-состоянию пары $i' - 1$, i', где $i' = n - i + 2$.



Фиг. 9. Кривые вероятностей второго порядка $p_{g^+g^+;\,i}$ и $p_{g^+g^-;\,i}$, построенные так же, как на фиг. 8.

Это простейший случай цепи, имеющей повторяющиеся единицы, состоящие из двух связей. Для описания ее конфигураций требуются две матрицы статистических весов — одна для пары связей C — O и O — C, примыкающих к атому O, и другая для пары связей O — C и C — O, примыкающих к группе CH_2. Соответствующие матрицы в обозначениях (3.16), записанные в форме, применимой для любой симметричной цепи, обладающей повторяющейся единицей из двух связей, имеют вид

$$\mathbf{U}_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi_a & \sigma\omega_a \\ 1 & \sigma\omega_a & \sigma\psi_a \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi_b & \sigma\omega_b \\ 1 & \sigma\omega_b & \sigma\psi_b \end{bmatrix}. \qquad (3.78)$$

Статистическая сумма для молекулы, оканчивающейся метильными группами и поэтому отвечающей формуле $CH_3(-O-CH_2)_x-H$, где $x = n/2$, может быть записана в виде

$$Z = \mathbf{J}^* (\mathbf{U}^{(2)})^{x-1} \mathbf{J}, \qquad (3.79)$$

согласно (3.26) при $\xi = 2$. Таким образом,

$$\mathbf{U}^{(2)} = \mathbf{U}_a \mathbf{U}_b. \qquad (3.80)$$

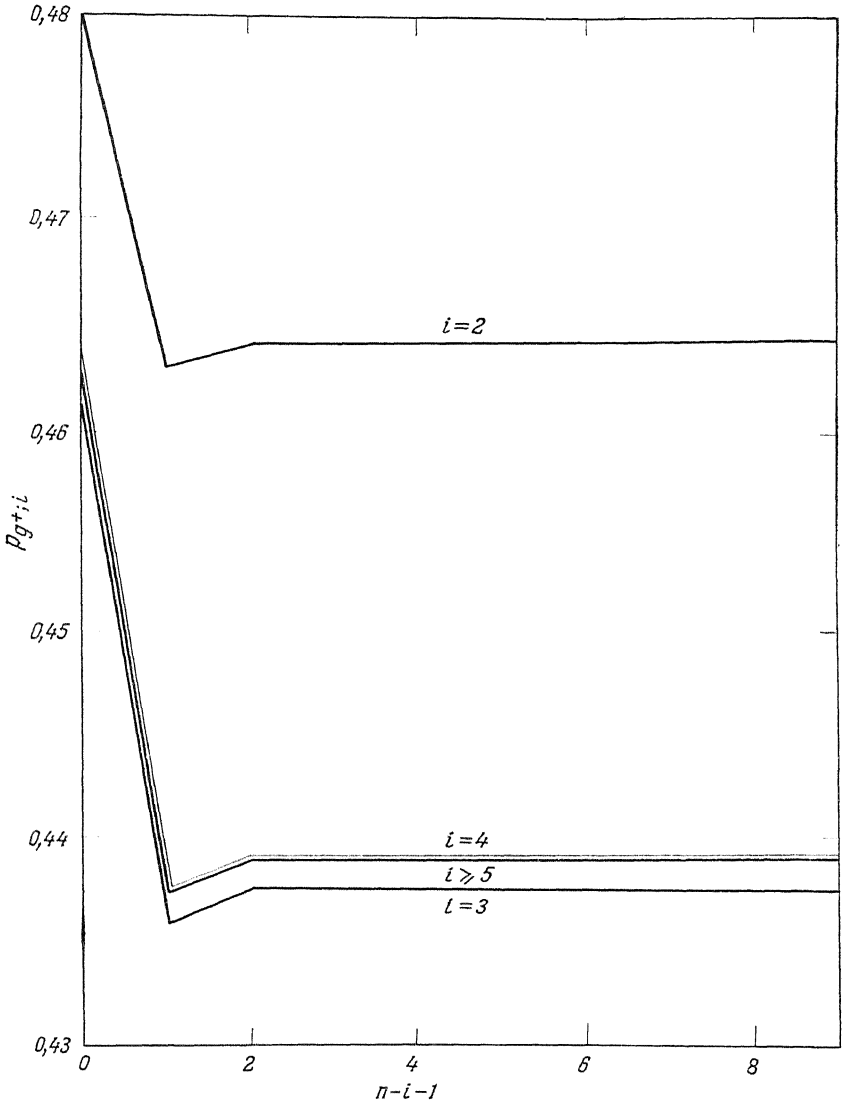
Как показано в гл. 5, § 7, структура цепи ПОМ приводит к значениям $\psi_a \approx \psi_b \approx 1$ и $\omega_b \approx 0$. Разумные значения остальных параметров составляют $\sigma = 12$ и $\omega_a = 0{,}05$. Эти значения приведены здесь в иллюстративных целях; основания для выбора таких значений рассматриваются в гл. 5, § 7. Полиоксиметилен является примером цепи, в которой *гош*-изомеры предпочтительнее *транс*-изомеров. Отличие от цепи полиметилена (ПМ) в этом отношении резко выражено.

Априорная вероятность поворотного изомера для данной связи i или пары связей $i - 1$, i может быть получена с помощью выражений (3.42) и (3.44). Аналогично средние значения этих вероятностей для всех связей или пар связей можно вычислить с помощью выражений (3.50) и (3.53). Доли $p_{g+;\,i} = p_{g-;\,i}$ связей 2, 3, 4 и 5 в *гош*-состоянии, вычисленные таким способом для ПОМ, показаны на фиг. 10 в зависимости от $n - i - 1$, подобно фиг. 7 для ПМ. Сходимость быстрая, что частично объясняется подавляющим преобладанием *гош*-конформации. Описание априорных вероятностей для двух типов пар связей, составляющих ПОМ, требует значительно большего количества данных, которые здесь не представлены.

Для данных цепей достаточно принять, что

$$Z \approx (\lambda_1^{(2)})^x = (\lambda_1^{(2)})^{n/2} \qquad (3.81)$$

в соответствии с выражением (3.35). В (3.81) $\lambda_1^{(2)}$ — наибольшее собственное значение $\mathbf{U}^{(2)}$. В таком случае априорные вероятности



Фиг. 10. Кривые зависимости от $n-i-1$ доли связей $i=2$, 3, 4 и $\geqslant 5$, находящихся в *гош*-состояниях ($p_{g+;\,i}=p_{g-;\,i}$), для цепи ПОМ CH_3 — — $(O-CH_2)_{n/2-1}-O-CH_3$, построенные так же, как на фиг. 7.

Расчеты проведены Джерниганом и Флори по формулам (3.42) и (3.78) с $\sigma=12$ и $\omega_a=0{,}05$.

различных конформационных состояний в цепи легко получить дифференцированием этого собственного значения [см. выражения (3.62) и (3.68)].

Необходимое собственное значение $\lambda_1^{(2)}$ матрицы $\mathbf{U}^{(2)}$ легче всего получить, упрощая сначала $\mathbf{U}_a$ и $\mathbf{U}_b$ путем упразднения различия между состояниями g^+ и g^-. Этого можно достигнуть, складывая третий столбец со вторым и вычеркивая третий столбец и третью строку в $\mathbf{U}_a$ и в $\mathbf{U}_b$ (см. примечание на стр. 86). Таким образом, матрица $\mathbf{U}^{(2)}$ становится матрицей порядка 2×2

$$\mathbf{U}^{(2)}=\begin{bmatrix}1+2\sigma & 2(\sigma+\sigma^2\beta)\\ 1+\sigma\alpha & 2(\sigma+\sigma^2\alpha\beta)\end{bmatrix}, \tag{3.82}$$

где

$$\begin{aligned}\alpha&=\psi_a+\omega_a,\\ \beta&=\psi_b+\omega_b.\end{aligned} \tag{3.83}$$

Собственные значения равны[1])

$$\lambda_{1,2}^{(2)}=2^{-1}[(1+4\sigma+\sigma^2\alpha\beta)]\pm\sqrt{(1-\sigma^2\alpha\beta)^2+8\sigma(1+\sigma\alpha)(1+\sigma\beta)}]. \tag{3.84}$$

Среднее число связей в *гош*-состояниях g^+ и g^- равно

$$\langle n_g\rangle=\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln\sigma}.$$

Таким образом, априорная вероятность *гош*-состояний

$$p_g=p_{g^+}+p_{g^-}=\frac{\langle n_g\rangle}{n}$$

равна

$$p_g=\frac{1}{2}\frac{\partial\ln\lambda_1^{(2)}}{\partial\ln\sigma} \tag{3.85}$$

для очень длинной цепи.

Аналогичным образом получаем априорные вероятности второго порядка

$$p_{g^+g^+;\,a}+p_{g^-g^-;\,a}=\frac{\partial\ln\lambda_1^{(2)}}{\partial\ln\psi_a}=\frac{\psi_a}{\lambda_1^{(2)}}\frac{\partial\lambda_1^{(2)}}{\partial\alpha}, \tag{3.86}$$

а также

$$p_{g^-g^+;\,a}+p_{g^+g^-;\,a}=\frac{\omega_a}{\lambda_1^{(2)}}\frac{\partial\lambda_1^{(2)}}{\partial\alpha}. \tag{3.87}$$

---

[1]) Третье собственное значение, исключенное при уменьшении порядка матриц статистических весов, как легко показать, равно $\lambda_3^{(2)}=\sigma^2(\psi_a-\omega_a)(\psi_b-\omega_b)$.

Дополнительные соотношения

$$\begin{gathered}p_{g^+t;\,a} = p_{g^+} - p_{g^+g^+;\,a} - p_{g^+g^-;\,a},\\ p_{g^+t;\,a} = p_{g^-t;\,a} = p_{tg^+;\,a} = p_{tg^-;\,a},\\ p_{tt;\,a} = p_t - p_{tg^+;\,a} - p_{tg^-;\,a}\end{gathered} \tag{3.88}$$

вместе с $p_{g^+} = (1/2)\,p_g$ завершают набор априорных вероятностей второго порядка для пары связей a в цепи, для которой $n \gg 1$. Аналогичные соотношения для пары связей b получаются заменой a на b. Таким образом, все априорные вероятности можно вывести из трех частных производных $\partial\lambda_1^{(2)}/\partial\sigma$, $\partial\lambda_1^{(2)}/\partial\alpha$ и $\partial\lambda_1^{(2)}/\partial\beta$.

Результаты численных расчетов указанных параметров статистических весов, выполненных для цепи ПОМ в предельном случае $n = \infty$, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Вероятности конформаций связей для бесконечной цепи ПОМ *

	Пара связей b, примыкающая к CH_2	Пара связей a, примыкающая к O
$p_g = 1 - p_t$	0,8777	
$p_{g^+g^+} = p_{g^-g^-}$	0,3820	0,3639
$p_{g^+g^-} = p_{g^-g^+}$	0	0,0182
$p_{tg^+} = p_{g^+t}$	0,0568	0,0567
p_{tt}	0,0087	0,0089

* Вероятности вычислены, согласно (3.85) — (3.88), с применением матриц статистических весов (3.78) и параметров $\sigma = 12$, $\psi_a = \psi_b = 1$, $\omega_a = 0,05$, $\omega_b = 0$.

Значение p_t, равное 0,1223, больше, чем можно было бы заключить, исходя из отношения статистических весов для *транс*- и *гош*-конформаций $1/\sigma = 1/12$. Бо́льшая вероятность *транс*-связей может быть объяснена, если заметить, что это состояние приводит к возможности осуществления соседней связью двух *гош*-изомеров, каждое с большим весом σ.

Средняя длина непрерывного участка *гош*-конформаций одного и того же знака может быть вычислена согласно выражению (3.74), приспособленному для цепи, состоящей из повторяющихся единиц с двумя связями. Так, среднее количество связей в такой спиральной последовательности равно

$$\langle y_{g^+}\rangle = \langle y_{g^-}\rangle = \frac{2p_{g^+}}{p_{g^+t;\,a} + p_{g^+g^-;\,a} + p_{g^+t;\,b} + p_{g^+g^-;\,b}}\,. \tag{3.89}$$

Из приведенных выше результатов мы находим, что $\langle y_{g^+} \rangle =$ $= 6{,}7$ связи. Таким образом, цепь ПОМ можно рассматривать как случайную последовательность спиральных сегментов такой средней длины. Как видно из таблицы, эти последовательности чаще всего оканчиваются *транс*-связью (редко последовательностью двух или более *транс*-связей) и несколько реже *гош*-связью противоположного знака (парой g^+g^- или g^-g^+ типа *a*, т. е. примыкающей к атому кислорода). Два спиральных сегмента, соединенных парой g^+g^- или g^-g^+, обладают противоположной хиральностью (знаком закручивания); соединение через *транс*-связь позволяет соседним сегментам иметь одинаковую или противоположную хиральность.

Параметры, примененные в приведенных расчетах, до некоторой степени произвольны. Опытные данные, относящиеся к цепи ПОМ, не позволяют определить их точно (см. гл. 5, § 7).

§ 8. УСЛОВНЫЕ ВЕРОЯТНОСТИ И НЕМАРКОВСКИЙ ХАРАКТЕР КОНФИГУРАЦИОННОЙ СТАТИСТИКИ

Пусть $q_{\zeta\eta;\,i}$ — *условная вероятность* того, что связь i находится в состоянии η, при условии что связь $i-1$ находится в состоянии ζ. Иначе говоря, $p_{\zeta\eta;\,i} = p_{\zeta;\,i-1}\, q_{\zeta\eta;\,i}$ или

$$q_{\zeta\eta;\,i} = \frac{p_{\zeta\eta;\,i}}{p_{\zeta;\,i-1}}, \tag{3.90}$$

что можно считать общим определением условной вероятности. Для простых цепей с большим n индексы i и $i-1$ могут быть опущены и выражения (3.64) и (3.69) дают

$$q_{\zeta\eta} = \frac{u_{\zeta\eta} A_{\eta 1}}{A_{\zeta 1}\lambda_1} \quad \text{при} \quad n \to \infty. \tag{3.91}$$

Для первого из примеров в § 7 мы получаем, согласно (3.91),

$$\mathbf{Q} \equiv [q_{\zeta\eta}] = \begin{bmatrix} \sqrt{2}-1 & 1-1/\sqrt{2} & 1-1/\sqrt{2} \\ 2-\sqrt{2} & \sqrt{2}-1 & 0 \\ 2-\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2}-1 \end{bmatrix}. \tag{3.92}$$

Выражения (3.75), (3.76) и (3.92) иллюстрируют различия между статистическими весами, априорными вероятностями и условными вероятностями.

В случае конечных цепей условная вероятность зависит от длины цепи, а также от расположения связи относительно концов цепи. Поэтому необходимо сохранять порядковые индексы в выражении (3.90) и применять выражения (3.42) и (3.44) для априорных вероятностей, даже если все матрицы $\mathbf{U}$ одинаковы.

Вероятности более высокого порядка легко получить из приведенных выше результатов. Так, априорная вероятность того, что связи $i-2$, $i-1$ и i находятся в состояниях $\varphi_{i-2}=\varphi_\varepsilon$, $\varphi_{i-1}=\varphi_\zeta$ и $\varphi_i=\varphi_\eta$, равна

$$p_{\varepsilon\zeta\eta;\,i}=p_{\varepsilon\zeta;\,i-1}q_{\zeta\eta;\,i}=\frac{p_{\varepsilon\zeta;\,i-1}p_{\zeta\eta;\,i}}{p_{\zeta;\,i-1}}. \qquad (3.93)$$

Представленные таким образом соотношения основаны на предположении о том, что взаимозависимость поворотов связей не простирается далее ближайших соседей (см. стр. 78). Если существенны взаимодействия дальнего порядка, то они могут быть учтены без изменения проведенного рассмотрения. Достаточно лишь переопределить состояния, характеризуемые греческими индексами, описанным выше способом (см. стр. 78 и 79), согласно которому «состояние» определяется через углы поворотов для последовательности двух и более связей.

Согласно определению условной вероятности $q_{\zeta\eta}$, сумма условных вероятностей для данного ζ должна быть равна единице. Иначе говоря,

$$\sum_\eta q_{\zeta\eta}=1, \qquad \zeta=1,\ 2,\ \ldots,\ \nu. \qquad (3.94)$$

Суммирование выражения (3.91) с помощью (3.67) показывает, что это требование для $q_{\zeta\eta}$ выполняется. Поэтому они образуют стохастическую матрицу, сумма элементов каждой строки которой равна единице. Это свойство удобно представить в виде

$$\mathbf{QJ}=\mathbf{J}, \qquad (3.95)$$

где $\mathbf{J}$ — вектор-столбец, определенный выражением (3.25). Сумма априорных вероятностей равна единице только при суммировании по обоим индексам, т. е.

$$\sum_{\zeta\eta} p_{\zeta\eta}=1. \qquad (3.96)$$

С другой стороны, сумма статистических весов, полученная любым из этих способов, вообще говоря, не равна единице. В частности, элементы матрицы $\mathbf{U}$ не могут удовлетворять условиям, выраженным соотношениями (3.94) и (3.95), даже после скалярной нормировки $\mathbf{U}$. Матрица статистических весов не стохастическая, и это свойство существенно отличает ее от матрицы условных вероятностей $\mathbf{Q}$. Из выражений (3.75), (3.76) и (3.92) видно различие свойств матриц $\mathbf{U}$, $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$.

Исходя из выражения (3.91), находим

$$\mathbf{Q}=\frac{u_{\zeta\eta}A_{\eta1}}{A_{\zeta1}\lambda_1}=\lambda_1^{-1}\mathbf{D}_1^{-1}\mathbf{UD}_1, \qquad (3.97)$$

где $\mathbf{D}_1$ — диагональная матрица, состоящая из элементов собствен-

ного вектора $\mathbf{A}_1$ матрицы $\mathbf{U}$, соответствующего ее наибольшему собственному значению λ_1, т. е.

$$\mathbf{D}_1 = \begin{bmatrix} A_{11} & & & \\ & \cdot & & \\ & & \ddots & \\ & & & A_{\nu 1} \end{bmatrix}. \tag{3.98}$$

Таким образом, матрица $\mathbf{D}_1$ обеспечивает преобразование подобия, которое приводит $\mathbf{U}$ к стохастической форме после нормировки наибольшим собственным значением λ_1. Стохастическая матрица сразу наводит на мысль о марковском процессе, и то обстоятельство, что матрица статистических весов преобразуется к этой форме, как будто означает сходство между конфигурационной статистикой цепной молекулы и статистикой цепей Маркова. Однако, как мы сейчас покажем, различия между ними важнее их внешнего сходства.

Каждый шаг, или элемент, в марковской последовательности событий определяется *условными вероятностями*, зависящими от конечного числа предшествующих событий. Предшествующие события оказывают сильные влияния; в то же время последующие события не влияют на рассматриваемое событие. В этом смысле прошедшее и будущее существенно отличаются, и они не взаимозаменяемы. Химический синтез сополимерной цепи путем последовательного присоединения мономерных единиц служит примером процесса Маркова [23]. Выбор химической единицы (или) ее структуры (*d* или *l*, *цис*- или *транс*-) может зависеть от предшествующего звена в цепи. Как только единица включилась в растущую цепь, ее выбор необратим и структура звена остается фиксированной; по крайней мере мы полагаем, что это так в нашем примере.

Напротив, конформационное состояние связи не является постоянным. Конфигурация цепи, подвергающаяся быстрым изменениям, вызываемым тепловыми движениями, является преходящей [1]). Более того, последовательная нумерация связей от одного конца молекулы, а не от противоположного, произвольна. Если же изменение направления отсчета связей привело бы к другим результатам, то анализ

---

[1]) Имеется конечная, хотя и чрезвычайно малая, вероятность, что если бы мы могли ждать достаточно долго и могли проследить за движениями всех полимерных молекул в нашем образце, то мы могли бы увидеть мельком какую-либо определенную конфигурацию. Но это было бы мимолетным и редким событием, что следует, с одной стороны, из быстроты тепловых движений, а с другой стороны, из существования непостижимо большого числа конфигураций.

был бы наверняка ошибочным. Методы, разработанные для получения статистических весов, зависят, конечно, от направления: анализ проводится последовательно от связи 2 к связи n — 1, и матрица U_{n-1} может отличаться от U_2, так как они зависят от выбранного направления. Кроме того, статистические веса определены таким образом, что на них оказывает влияние состояние предшествующей связи, но не влияет состояние последующей связи. Однако это сделано просто для удобства рассмотрения. Указанные определения приняты с целью построения схемы для систематического получения статистических весов. Эти условия ни в коем случае не препятствуют задаче получения статистических весов для молекулы *как целого*, и они не означают преимущества одного конца цепи перед другим.

Мы стремились подчеркнуть на стр. 75 и 76, что искомыми характеристиками являются *общая* энергия конфигурации молекулы и соответствующий статистический вес этой конфигурации. Поскольку протяженность взаимодействий, приводящих к зависимости соседних звеньев, невелика, общая энергия конфигурации может быть записана как сумма членов, каждый из которых включает взаимозависимость соседей (обычно повороты двух связей). Входящие в общую энергию отдельные члены определяют соответствующие статистические веса для соседних связей. Эти статистические веса построены так, что они характеризуют вес данной связи при определенном состоянии предшествующей ей связи. Однако они применяются только для расчета полного статистического веса конфигурации молекулы в целом. При выборе конформации связи i одинаково существенны как конформации, принимаемые связями $j > i$, так и конформации связей $j < i$, и *вероятности*, относящиеся к связи i, должны учитывать как «прошедшее», так и «будущее» в произвольной последовательности, отсчитываемой слева направо.

Таким образом, конфигурационная статистика цепной молекулы не удовлетворяет требованиям процесса Маркова. Но мы убедились, что основная матрица статистических весов U может быть преобразована к стохастической форме, соответствующей цепи Маркова. Согласно выражению (3.97), матрица U может быть заменена на $\lambda_1 D_1 Q D_1^{-1}$. Для данных цепей основным членом является $(\lambda_1 Q)^n$, и так как наибольшее собственное значение матрицы Q равно единице, этот член сводится к λ_1^n. Важнейшей составной частью является λ_1, которое представляет собой собственное значение U, а не Q. Матрица статистических весов U определяет стохастическую матрицу Q, но Q не заменяет U в операционном смысле.

Хотя получение статистических весов для цепных молекул напоминает процесс Маркова, сходство ограничивается внешними характеристиками метода. Марковская *цепь* и *конфигурация полимерной цепи* не эквивалентны и требуют различной интерпретации.

§ 9. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Системы элементов, связанных в линейную, или одномерную, последовательность, могут рассматриваться на основе описанных методов в самом широком смысле. Для таких систем в состоянии равновесия имеется исчерпывающее математическое описание, с помощью которого можно рассматривать любые представляющие интерес свойства. По отношению к цепным молекулам рассмотрение целиком основывается на поворотно-изомерной модели. В зависимости от физических свойств рассматриваемой цепи эту модель можно считать либо физической идеализацией, либо математической аппроксимацией интегрирования суммированием небольшого числа членов. Кроме принятия поворотно-изомерной модели, не привлекается никаких дополнительных приближений [1, 18].

Неточности, вносимые этой моделью, представляются незначительными. Они, несомненно, перекрываются возможностью развития удобных методов учета взаимного влияния соседей, без чего невозможно реалистическое описание типичных цепных молекул. Доказательство эффективности развитого метода мы отложим до последующих глав, где данная теория применяется для анализа размеров и определения других свойств цепных молекул. Мы покажем там, что согласие с экспериментом в общем является удовлетворительным и подтверждает справедливость модели и метода.

Необходимо иметь в виду следующий аспект поворотно-изомерной модели. Мы неявно предполагали, что совокупность углов внутреннего вращения, выбранных для описания состояний, принимаемых данной связью, справедлива для этой связи независимо от состояний ее соседей. Предполагается, что повороты соседних единиц влияют на энергии состояний данной связи, но *не на пространственные положения* этих состояний, обозначаемые φ_η. Это допущение мало влияет на вид конфигурационной статистической суммы и на вероятности различных рассмотренных выше локальных конформаций. Это обстоятельство более существенно при рассмотрении средних размеров и других свойств цепных молекул. Однако в тех случаях, когда влияние поворотов соседних связей на положение минимумов исследовалось, оно казалось незначительным. Если в каком-либо случае ситуация окажется иной, то потребуется включение в развитую схему дополнительных поворотных состояний, чтобы учесть влияние возмущения положения связи соседними поворотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mizushima S.*, Structure of Molecules and Internal Rotation, New York, 1954 (см. перевод: *С. Мидзусима*, Строение молекул и внутреннее вращение, М., 1957).
2. *Pitzer K. S.*, Discussions Faraday Soc., 10, 66 (1951).

3. *Person W. B.*, *Pimentel G. C.*, Journ. Am. Chem. Soc., 75, 532 (1953).
4. *Wilson E. B.*, *Jr.*, Advan. Chem. Phys., 2, 367 (1959); Pure Appl. Chem., 4, 1 (1962).
5. *Herschbach D. R.*, в книге Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry. (Tokyo, 1962), London, 1963.
6. *Bonham R. A.*, *Bartell L. S.*, Journ. Am. Chem. Soc., 81, 3491 (1959); *Bartell L. S.*, *Kohl D. A.*, Journ. Chem. Phys., 39, 3097 (1963).
7. *Kuchitsu K.*, Journ. Chem. Soc. Japan, 32, 748 (1959).
8. *Бирштейн Т. М.*, *Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964.
9. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Ithaca, 1960 (см. перевод: *Л. Паулинг*, Природа химической связи, М., 1947).
10. *Karplus M.*, *Parr R. G.*, Journ. Chem. Phys., 38, 1547 (1963); *Wyatt R. E.*, *Parr R. G.*, Journ. Chem. Phys., 44, 1529 (1966); *Lowe J. P.*, *Parr R. G.*, Journ. Chem. Phys., 44, 4001 (1966).
11. *Pitzer R. M.*, *Lipscomb W. N.*, Journ. Chem. Phys., 39, 1995 (1963); *Clementi E.*, *Davis D. R.*, Journ. Chem. Phys., 45, 2593 (1966); *Pedersen L.*, *Morokuma K.*, Journ. Chem. Phys., 46, 3941 (1967); *Pitzer R. M.*, Journ. Chem. Phys., 47, 965 (1967).
12. *Scott D. W.*, *et al.*, Journ. Phys. Chem., 65, 1320 (1961).
13. *Szasz G. J.*, *Sheppard N.*, *Rank D. H.*, Journ. Chem. Phys., 16, 704 (1948).
14. *Sheppard N.*, *Szasz G. J.*, Journ. Chem. Phys., 17, 86 (1949).
15. *Mizushima S.*, *Okazaki H.*, Journ. Am. Chem. Soc., 71, 3411 (1949).
16. *Борисова Н. П.*, *Волькенштейн М. В.*, Журн. структ. химии, 2, 346, 437 (1961); *Борисова Н. П.*, Высокомол. соед., 6, 135 (1964).
17. *Abe A.*, *Jernigan R. L.*, *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 88, 631 (1966); *Scott R. A.*, *Scheraga H. A.*, Journ. Chem. Phys., 44, 3054 (1966).
18. *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.
19. *Kramers H. A.*, *Wannier G. H.*, Phys. Rev., 60, 252 (1941).
20. *Ising E.*, Zs. Phys., 31, 253 (1925).
21. *Newell G. F.*, *Montroll E. W.*, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).
22. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 45, 838 (1966).
23. *Peller L.*, Journ. Chem. Phys., 43, 2355 (1965).

Глава 4

МОМЕНТЫ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Большинство представляющих интерес свойств цепных молекул, которые зависят от их конфигурации, являются комбинациями векторных величин, связанных с различными элементами цепи. Так, дипольный момент можно считать суммой вкладов отдельных связей или групп, вектор расстояния между концами $\mathbf{r}$ — суммой векторов скелетных связей и т. д. Обычно наибольший интерес представляет квадрат скалярного значения такой величины. Точнее можно сказать, что искомой величиной является статистическое среднее этого квадрата по всем конфигурациям цепи в целом с учетом статистического веса каждой конфигурации. Например, средние квадраты размеров ($\langle r^2 \rangle_0$ или $\langle s^2 \rangle_0$) можно построить из сумм скалярных произведений векторов связей $\mathbf{l}_h \cdot \mathbf{l}_j$, которые затем должны быть усреднены установленным способом. Для этого необходимы усредненные произведения $\langle \mathbf{T}_h \ldots \mathbf{T}_{j-1} \rangle$ матриц преобразования для промежуточных связей [см. выражение (1.29)]. Каждое преобразование $\mathbf{T}_i$ является функцией угла θ_i, дополнительного к валентному углу, и угла внутреннего вращения φ_i. Так как θ_i полагается неизменным, $\mathbf{T}_i$ можно считать функцией только φ_i; таким образом, $\mathbf{T}_i = \mathbf{T}_i(\varphi_i)$. Для цепи, в которой повороты связей независимы, среднее значение этого произведения можно представить как произведение отдельных усредненных матриц $\mathbf{T}$ [см. (1.38)]. Для цепей с взаимозависимыми связями такое разделение невозможно. Все произведение должно усредняться по всем конфигурациям цепи. Мы займемся теперь этой проблемой.

§ 1. УСРЕДНЕННЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ МАТРИЦ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Рассмотрим функцию $f_i(\varphi_i)$ угла поворота вокруг связи i. Ее среднее $\langle f_i \rangle$ по всем конфигурациям цепи получается в результате умножения статистического веса $\Omega_{\{\varphi\}} = \prod\limits_i u_{\zeta\eta;\, i}$ для каждой конфигурации на значение функции $f_i(\varphi_i)$, соответствующее состоянию связи i в этой конфигурации, и последующего суммирования по всем

состояниям цепи. Применение описанного ниже способа позволит включить эти операции в хорошо известный метод получения всех статистических весов путем перемножения матриц $\mathbf{U}$, описанный в гл. 3. Пусть $\mathbf{F}_i$ — диагональная матрица

$$\mathbf{F}_i = \begin{bmatrix} f(\varphi_\alpha) & & & & \\ & f(\varphi_\beta) & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & f(\varphi_\nu) \end{bmatrix}_i \equiv \begin{bmatrix} f_\alpha & & & & \\ & f_\beta & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & f_\nu \end{bmatrix}_i \qquad (4.1)$$

значений функции $f_i(\varphi_i)$ для различных поворотных изомеров. Нужный результат можно получить, если в произведение матриц, входящее в выражение (3.24) для статистической суммы Z, включить после $\mathbf{U}_i$ матрицу $\mathbf{F}_i$. Произведение

$$\mathbf{U}_i\mathbf{F}_i = \begin{bmatrix} u_{\alpha\alpha}f_\alpha & \ldots & u_{\alpha\nu}f_\nu \\ \vdots & & \vdots \\ u_{\nu\alpha}f_\alpha & \ldots & u_{\nu\nu}f_\nu \end{bmatrix}$$

связывает, как и требуется, каждое $u_{\zeta\eta;\,i}$ со значением f_i для состояния η. Отсюда следует[1])

$$\langle f_i \rangle = Z^{-1}\mathbf{J}^* \Big(\prod_{h=2}^{i-1} \mathbf{U}_h\Big) \mathbf{U}_i\mathbf{F}_i \Big(\prod_{j=i+1}^{n-1} \mathbf{U}_j\Big) \mathbf{J}, \qquad (4.2)$$

где $\mathbf{J}^*$ и $\mathbf{J}$ — строка и столбец, определяемые выражениями (3.25).

Среднее значение произведения функций $f(\varphi_i)$ и $f(\varphi_{i+1})$ двух последовательных углов внутреннего вращения соответственно получается включением $\mathbf{F}_i$ после $\mathbf{U}_i$ и $\mathbf{F}_{i+1}$ после $\mathbf{U}_{i+1}$. Среднее значение произведения k таких функций получается в результате чередования матриц $\mathbf{F}$ с соответствующими матрицами $\mathbf{U}$. Таким образом,

$$\langle f_i \ldots f_{j-1} \rangle = Z^{-1}\mathbf{J}^* [(\mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_{i-1}) \times$$
$$\times (\mathbf{U}_i\mathbf{F}_i\mathbf{U}_{i+1}\mathbf{F}_{i+1} \ldots \mathbf{U}_{j-1}\mathbf{F}_{j-1}) (\mathbf{U}_j \ldots \mathbf{U}_{n-1})] \mathbf{J}, \qquad (4.3)$$

где $j-i=k$. Выражения такого рода удобно записывать в форме

$$\langle f_i^{(k)} \rangle = Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_2^{(i-2)} (\mathbf{UF})_i^{(j-i)} \mathbf{U}_j^{(n-j)}\mathbf{J}, \qquad (4.4)$$

где, например, $U_h^{(\mu)}$ обозначает *произведение* μ *последовательных множителей, первый из которых* $\mathbf{U}_h$. Если все матрицы $\mathbf{U}$ одинаковы и все матрицы $\mathbf{F}$ также одинаковы, то нижние индексы можно

[1]) Среднее значение $\langle f_{i-1,\,i} \rangle$ функции $f(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$ двух последовательных углов поворота можно определить с применением в выражении (4.2) матрицы $[u_{\zeta\eta}f_{\zeta\eta}]_i$ вместо $\mathbf{U}_i\mathbf{F}_i$. Частным случаем таких средних являются априорные вероятности p_η и $p_{\zeta\eta}$ предыдущей главы; т. е. p_η получается из выражения (4.2), если положить $f_\eta = 1$ и $f_\alpha = 0$ для $\alpha \neq \eta$, а $p_{\zeta\eta}$ получается, если положить $f_{\zeta\eta} = 1$ и $f_{\alpha\beta} = 0$ для всех других значений α и β.

опустить, и мы получим

$$\langle f_i^{(j-i)} \rangle = Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}^{i-2}(\mathbf{UF})^{j-i}\,\mathbf{U}^{n-j}\mathbf{J}, \qquad (4.5)$$

где верхние индексы без скобок представляют собой показатели степени. Нижний индекс у f_i сохраняется из-за наличия концевых эффектов. Иначе говоря, среднее значение произведения $f_i f_{i+1} \dots$ $\dots f_{i+k-1}$ в общем случае зависит от его местонахождения внутри последовательности связей от 2 до $n-1$, поэтому индекс i имеет существенное значение.

Предположим, что функция $f_i(\varphi_i)$ является одним из элементов, например, $T_{xy;\,i}$ матрицы $\mathbf{T}_i$. Для нахождения ее среднего значения можно воспользоваться выражением (4.2). Применение того же выражения к каждому из девяти элементов $\mathbf{T}_i$ даст усредненную матрицу $\langle \mathbf{T}_i \rangle$. Объем вычислений можно сократить, если разработать метод, объединяющий операции, применяемые для расчета этих различных средних по отдельности. Для этого нужно умножить каждое произведение статистических весов $\Omega_{\{\varphi\}}$ на матрицу преобразования $\mathbf{T}_i(\varphi_\eta)$, соответствующую поворотному изомеру связи i, представленной вторым индексом множителя $u_{\zeta\eta;\,i}$. Суммирование всех этих членов и деление на Z дает искомое среднее, а именно $\langle \mathbf{T}_i \rangle$. Однако выражение (4.2) в том виде, в каком оно представлено, непригодно для получения этих членов путем матричных умножений. Трудности обусловлены тем, что $\mathbf{T}_i$ является матрицей порядка 3×3, а не скаляром, как f. Таким образом, аналогом диагональной матрицы $\mathbf{F}$ порядка ν, определяемой выражением (4.1), является псевдодиагональная матрица порядка $3\nu \times 3\nu$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{T}(\varphi_1) & & \\ & \ddots & \\ & & \mathbf{T}(\varphi_\nu) \end{bmatrix}_i \equiv \|\mathbf{T}_i\|, \qquad (4.6)$$

получаемая размещением в диагональном порядке матриц $\mathbf{T}$ для различных поворотных изомеров связи i. Эта матрица в дальнейшем обозначается символом, стоящим в правой части (4.6). Поскольку эти матрицы другого порядка, они не могут чередоваться с матрицами статистических весов.

Готлиб, Бирштейн и Птицын [1, 2], Хуве [3], Лифсон [4] и Нагаи [5] разработали методы преодоления этих трудностей. Следуя этим авторам, мы увеличим порядок матрицы $\mathbf{U}$ путем замены каждого из ее элементов $u_{\zeta\eta}$ скалярной матрицей

$$u_{\zeta\eta;\,i}\mathbf{E}_3 = \begin{bmatrix} u_{\zeta\eta} & & \\ & u_{\zeta\eta} & \\ & & u_{\zeta\eta} \end{bmatrix}_i,$$

где E_3 — единичная матрица третьего порядка. Таким образом, мы заменяем U_i ее *прямым произведением*[1]) на E_3, т. е.

$$U_i \otimes E_3 = \begin{bmatrix} u_{\alpha\alpha}E_3 & \dots & u_{\alpha\nu}E_3 \\ \vdots & & \vdots \\ u_{\nu\alpha}E_3 & \dots & u_{\nu\nu}E_3 \end{bmatrix}_i = \begin{bmatrix} u_{\alpha\alpha} & & & u_{\alpha\nu} & & \\ \vdots & u_{\alpha\alpha} & & & u_{\alpha\nu} & \\ & & u_{\alpha\alpha} & & & u_{\alpha\nu} \\ & & & \ddots & & \vdots \\ u_{\nu\alpha} & & & u_{\nu\nu} & & \\ & u_{\nu\alpha} & & & u_{\nu\nu} & \\ & & u_{\nu\alpha} & & & u_{\nu\nu} \end{bmatrix}_i . \qquad (4.7)$$

Эта матрица согласуется с $\|T\|$, и произведение $(U_i \otimes E_3)$ и $\|T_i\|$ имеет вид

$$(U_i \otimes E_3)\,\|T_i\| = \begin{bmatrix} u_{\alpha\alpha}T(\alpha) & \dots & u_{\alpha\nu}T(\nu) \\ \vdots & & \vdots \\ u_{\nu\alpha}T(\alpha) & \dots & u_{\nu\nu}T(\nu) \end{bmatrix}_i ,$$

т. е. объединяет нужным образом статистические веса $u_{\zeta\eta}$ и преобразования T. Множители статистических весов $u_{\zeta\eta}$ для единиц, предшествующих i и следующих за ней, можно ввести путем умножения слева на $U_{i-1} \otimes E_3$ и справа на $U_{i+1} \otimes E_3$. Распространяя эту схему, примененную для получения выражения (4.2) для среднего значения скалярной функции, мы получаем средство для нахождения всех членов статистических весов, входящих в молекулярную статистическую сумму Z. Каждый такой член включает соответствующую матрицу $T(\varphi_\eta)$ для связи i. Эти члены входят в элементы матрицы

$$(U \otimes E_3)_2^{(i-2)}\,[(U_i \otimes E_3)\,\|T\|_i]\,(U \otimes E_3)_{i+1}^{(n-i-1)}.$$

Благодаря отсутствию угла внутреннего вращения предшествующей связи 2 представляют интерес только члены, образованные элементами первого ряда матрицы U_2 (см. гл. 3). Они составляют первую псевдостроку, т. е. первую строку «элементов» порядка 3×3, и их можно выбрать, исключив все другие умножением слева на

$$J^* \otimes E_3 = [E_3 0 \dots 0],$$

где 0 обозначает нулевые матрицы третьего порядка. Все получаемые члены собираются в виде суммы путем умножения справа на «столбец» $3\nu \times \nu$

$$J \otimes E_3 = \begin{bmatrix} E_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ E_3 \end{bmatrix}.$$

[1]) Прямое или кронекеровское произведение $C \otimes D$ матриц C и D порядка $\mu \times \mu'$ и $\nu \times \nu'$ соответственно представляет собой матрицу порядка $(\mu\nu) \times (\mu'\nu')$, получаемую заменой C_{st} на $C_{st}D$ для каждого s и t. См. выражение (4.7) в качестве примера.

Полученный таким образом результат содержит сумму всех произведений $\Omega_{\{\varphi\}}$ на матрицу $\mathbf{T}_i$, соответствующую состоянию связи i; это та сумма, которая требовалась выше. Поэтому среднее значение $\mathbf{T}_i$ определяется выражением

$$\langle \mathbf{T}_i \rangle = Z^{-1} (\mathbf{J}^* \otimes \mathbf{E}_3)(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3)_2^{(i-2)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_i \times \\ \times (\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3)_{i+1}^{(n-i-1)} (\mathbf{J} \otimes \mathbf{E}_3), \quad (4.8)$$

где $1 < i < n$. Нижний индекс i, стоящий у квадратных скобок, относится к обеим матрицам $\mathbf{U}$ и $\mathbf{T}$, заключенным в эти скобки. В правильности этого выражения легко убедиться, положив для простоты порядок матриц $\mathbf{U}$ равным 2×2.

Если воспользоваться *теоремой о прямых произведениях*, то выражение (4.8) можно записать в более сжатом виде

$$\langle \mathbf{T}_i \rangle = Z^{-1} [\mathbf{J}^* \mathbf{U}_2^{(i-2)} \otimes \mathbf{E}_3] [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_i \, [(\mathbf{U}_{i+1}^{(n-i-1)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3]. \quad (4.9)$$

Согласно этой теореме, которую легко доказать, $(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})(\mathbf{C} \otimes \mathbf{D}) = (\mathbf{AC}) \otimes (\mathbf{BD})$, где $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ и $\mathbf{D}$ — согласованные матрицы [1]).

Согласно соображениям, в точности соответствующим тем, которые применяются при переходе от выражения (4.2) к выражению (4.4), статистическое среднее сериального произведения матриц преобразования $\mathbf{T}_i \ldots \mathbf{T}_{i+j-1}$ равно

$$\langle \mathbf{T}_i^{(j-i)} \rangle = Z^{-1} [\mathbf{J}^* \mathbf{U}_2^{(i-2)} \otimes \mathbf{E}_3] [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_i^{(j-i)} [(\mathbf{U}_j^{(n-j)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3], \quad (4.10)$$

где $1 < i < j \leqslant n$. Случай $j - 2 = 2$, который дает $\langle \mathbf{T}_i^{(2)} \rangle = \langle \mathbf{T}_i \mathbf{T}_{i+1} \rangle$, служит иллюстрацией расчетов, предписываемых этим выражением.

В выражениях (4.8) — (4.10), а также в ряде последующих выражений применяются введенные выше обозначения для сериальных произведений множителей, согласно которым порядковый номер первого множителя обозначается нижним индексом, а общее число множителей — верхним индексом, заключенным в круглые скобки. Индексы, стоящие за круглыми или квадратными скобками, относятся ко всем величинам, таким, как $\mathbf{U}$ и $\mathbf{T}$, стоящим в скобках.

Для простой цепи одинаковых связей нижние порядковые индексы в правой части выражений (4.8) — (4.10) (но не в левой части, см. стр. 112) могут быть опущены, так же как и круглые скобки у верхних индексов, которые становятся показателями степени. В этом случае, как и в выражении (4.5) для среднего значения произведения матриц преобразования, начиная с i-й, мы имеем

$$\langle \mathbf{T}_i^{(j-i)} \rangle = Z^{-1} [\mathbf{J}^* \mathbf{U}^{i-2} \otimes \mathbf{E}_3] [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]^{j-i} [(\mathbf{U}^{n-j} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3]. \quad (4.11)$$

[1]) Многократные прямые произведения, как и обычные матричные произведения, ассоциативны, т. е. $(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) \otimes \mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes (\mathbf{B} \otimes \mathbf{C})$. Обычно это не выполняется для смешанных произведений, таких, как $(\mathbf{AB}) \otimes \mathbf{C}$. Поэтому в выражении (4.9), а также и в других выражениях необходимы скобки, указывающие порядок выполнения двух операций.

Выражения (4.8) — (4.11) являются обобщением выражений, полученных впервые для бесконечных цепей Готлибом, Бирштейн и Птицыным [1, 2], а также Хуве [3].

Несколько иной формализм применили Лифсон [4] и Нагаи [5]. Можно показать, что их результаты, полученные также для бесконечных цепей, эквивалентны результатам Готлиба, Бирштейн, Птицына и Хуве [1]).

§ 2. СРЕДНИЕ КВАДРАТЫ МОМЕНТОВ [1—7]

Пусть $\mathbf{m}_i$ и $\mathbf{m}_j$ — два вектора, относящиеся к связям i и j соответственно. Как и в гл. 1, § 8, эти векторы могут быть векторами связей $\mathbf{l}_i$ и $\mathbf{l}_j$, дипольными моментами или другими характеристиками, относящимися к определенным скелетным связям и выражаемыми векторными величинами. В любом случае мы полагаем, что $\mathbf{m}_i$ и $\mathbf{m}_j$ однозначно определены в соответствующих собственных системах отсчета. Это означает, что компоненты $\mathbf{m}_i$, выраженные в системе координат связи i, инвариантны относительно конфигурации $\{\varphi\}$ всей цепи в целом.

Скалярное произведение этих двух векторов для данной конфигурации цепи имеет вид

$$\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j = \mathbf{m}_i^T \mathbf{T}_i^{(j-i)} \mathbf{m}_j, \tag{4.12}$$

где в правой части $\mathbf{m}_i^T$ и $\mathbf{m}_j$ — представления этих векторов через их компоненты, записанные в виде строки и столбца в собственных системах отсчета i и j. Статистическое среднее этого скалярного произведения, т. е. среднее по всем конфигурациям цепи в целом, описывается выражением (1.31), которое в данных обозначениях может быть записано как

$$\langle \mathbf{m}_i . \mathbf{m}_j \rangle = \mathbf{m}_i^T \langle \mathbf{T}_i^{(j-i)} \rangle \mathbf{m}_j. \tag{4.13}$$

---

1) В схеме Лифсона [4] и Нагаи [5] выражение (4.11) принимает вид

$$\langle \mathbf{T}_i^{(j-i)} \rangle = Z^{-1} [\mathbf{E}_3 \otimes (\mathbf{J}^* \mathbf{U}^{i-2})] [(\mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{U}) \mathcal{T}]^{j-i} [\mathbf{E}_3 \otimes (\mathbf{U}^{n-j} \mathbf{J})],$$

где $\mathcal{T}$ — квадратная матрица порядка 3ν

$$\mathcal{T}_{xy} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}_{xy}(\varphi_1) & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \\ & & & & \mathbf{T}_{xy}(\varphi_\nu) \end{bmatrix},$$

состоящая из псевдоэлементов, представляющих собой матрицы 3×3; x, y — декартовы координаты. Хотя это выражение для $\langle \mathbf{T}_i^{(i-j)} \rangle$ отличается по форме от (4.11), можно показать, что они связаны преобразованиями, включающими элементарные матрицы.

В результате подстановки (4.10) в выражение (4.13) получаем

$$\langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle = Z^{-1} \mathbf{m}_i^T [(\mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i-1)}) \otimes \mathbf{E}_3] [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_i^{(j-i)} \times$$
$$\times [(\mathbf{U}_j^{(n-j)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3] \mathbf{m}_j. \quad (4.14)$$

В выражение (4.14) включен дополнительный множитель $\mathbf{U}_1$, учитывающий первую связь цепи, так что область изменения i и j становится равной $1 \leqslant i < j \leqslant n$. Для сохранения статистических весов необходимо положить $\mathbf{U}_1 = \mathbf{E}_\nu$. Поэтому введение дополнительного множителя в (4.14) не оказывает какого-либо влияния, если $i > 1$. Если $i = 1$, то надо установить смысл $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{T}_1$. Поскольку для определения системы координат (см. фиг. 3) связи 1 требуется наличие в цепи предшествующей связи, ни матрица преобразования $\mathbf{T}_1$, ни вектор $\mathbf{m}_1$ не могут быть определены полностью. Фактически $\mathbf{m}_1$ может иметь только компоненту вдоль связи 1, т. е. $\mathbf{m}_1^T = [m_1,\ 0\ 0]$. Определение других компонент требует наличия связи, предшествующей связи 1, поэтому для полного определения конфигурации цепи необходимо учесть добавочную связь. Для этого нужно перенумеровать скелетные связи. По этой причине без потери общности мы можем принять, что вектор $\mathbf{m}_1$, относящийся к первой связи, представлен, как сказано выше, только одной компонентой. Из этого следует, что нам нужна лишь первая строка матрицы $\mathbf{T}_1$. Элементы этой строки зависят только от постоянного угла θ_1 [см. выражение (1.25)], а не от переменного угла φ_1. Поэтому можно устранить все неопределенности, если положить $\mathbf{U}_1 = \mathbf{E}_\nu$ и считать, что $\mathbf{m}_1$ состоит из одной компоненты, направленной вдоль связи. Если $\mathbf{m}_1 = \mathbf{l}_1$, то это условие выполняется автоматически.

Для упрощения последующих выкладок желательно в выражении (4.14) $\mathbf{m}_j$ расположить рядом с $\mathbf{U}_j$ и аналогично $\mathbf{m}_i^T$ расположить рядом с $\mathbf{U}_i$. Все величины, представляющие данную связь в цепи, могут быть таким способом расположены в логическом порядке, соответствующем последовательности связей. Этой цели можно достигнуть, воспользовавшись тождествами

$$\begin{aligned} &[(\mathbf{U}_j^{(n-j)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3] \mathbf{m}_j = (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_j) \mathbf{U}_j^{(n-j)} \mathbf{J}, \\ &\mathbf{m}_i^T [(\mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i-1)}) \otimes \mathbf{E}_3] = \mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i-1)} (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_i^T), \end{aligned} \quad (4.15)$$

которые можно проверить, раскрыв матрицы. Эти тождества можно также вывести алгебраически с помощью теоремы о прямых произведениях, дополненной тем фактом, что прямое произведение матрицы на единицу равно самой матрице. Так,

$$[(\mathbf{U}_j^{(n-i)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3] \mathbf{m}_j = [(\mathbf{U}_j^{(n-j)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_3] (1 \otimes \mathbf{m}_j).$$

Поскольку столбец имеет тот же порядок, что и единичная матрица, правая часть, согласно теореме о прямом произведении,

сводится к выражению

$$(\mathbf{U}^{(n-j)}\mathbf{J}) \otimes \mathbf{m}_j,$$

которое затем можно преобразовать к виду

$$(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_j)\,[(\mathbf{U}^{(n-j)}\mathbf{J}) \otimes 1] = (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_j)\,\mathbf{U}_j^{(n-j)}\mathbf{J}.$$

Второе из тождеств (4.15) можно доказать аналогичным образом. Преобразования такого типа часто применяются в дальнейшем.

Подстановка (4.15) в выражение (4.14) дает [7]

$$\langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle = Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i-1)}(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_i^T)\,[(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|\,]_i^{(j-i)}(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_j)\,\mathbf{U}_j^{(n-j)}\mathbf{J}. \tag{4.16}$$

В выражении (4.16) мы не только расположили все множители, относящиеся к каждой связи, в соответствии с последовательностью связей в цепи, но также понизили порядок матриц, стоящих перед и после центрального множителя в скобках в этом выражении. Порядки матриц, необходимых для последующих выкладок, существенно понижаются при переходе от выражения (4.14) к выражению (4.16).

Предположим, что нам нужно найти усредненный по всем конфигурациям цепи квадрат величины вектора

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{m}_i. \tag{4.17}$$

Он выражается в виде

$$M^2 = \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} = \sum_{i,\,j} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j$$

с суммированием от 1 до n. Среднее значение его равно

$$\langle M^2 \rangle = \sum_{i,\,j} \langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle = \sum_{i=1}^{n} m_i^2 + 2 \sum_{0<i<j\leqslant n} \langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle. \tag{4.18}$$

Подстановкой (4.16) в (4.18) получаем

$$\langle M^2 \rangle = \sum_{i=1}^{n} m_i^2 + 2Z^{-1}\mathbf{J}^* \sum_{0<i<j\leqslant n} \mathbf{U}_1^{(i-1)}(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_i^T) \times$$
$$\times [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|\,]_i^{(j-i)}(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_j)\,\mathbf{U}_j^{(n-j)}\mathbf{J}. \tag{4.19}$$

Двойная сумма в этом выражении имеет вид

$$\sum_{0<i<j\leqslant n} U_1^{(i-1)} P_i S_i^{(j-1)} Q_j U_j^{(n-j)}.$$

Путем сравнения можно установить, каким величинам в выражении (4.19) соответствуют U, P, S и Q. Эти величины полагаются здесь

скалярными; однако их некоммутативность принимается во внимание. Каждый член этой двойной суммы характеризуется совокупностью множителей S, в которую последовательно входят $j - i$ множителей, начиная с i. Связи, предшествующие и следующие за этой совокупностью, представлены степенями U. Изложенный ниже метод оценки сумм такого вида требует выделения множителей с одним и тем же порядковым индексом. Поэтому предыдущую сумму лучше записать в виде

$$\sum_{0<i<j\leqslant n} U_1^{(i-1)} (P_i S_i) S_{i+1}^{(j-i-1)} (Q_j U_j) U_{j+1}^{(n-j-1)}. \qquad (4.20)$$

Такая сумма может быть вычислена строго [6, 7], если обобщить метод, описанный в предыдущей главе и применявшийся там для суммирования по одному индексу [см. выражения (3.49) и (3.50)]. Рассмотрим следующие операции:

$$[1\ 0\ 0] \begin{bmatrix} U & PS & 0 \\ 0 & S & QU \\ 0 & 0 & U \end{bmatrix}^{(n-1)} \begin{bmatrix} 0 \\ Q \\ 1 \end{bmatrix}_n . \qquad (4.21)$$

Умножение строки в выражении (4.21) на первую из $n-1$ квадратных матриц дает $[U_1 P_1 S_1,\ 0]$. Следующее умножение дает строку

$$[U_1 U_2,\ U_1 P_2 S_2 + P_1 S_1 S_2,\ P_1 S_1 Q_2 U_2].$$

На следующем шаге члены данного элемента этой строки умножаются на элементы соответствующей строки квадратной матрицы. Так на каждом шаге начинается новая последовательность S. Член $U_1^{(i-1)} P_i S_i$, начинающий новую последовательность, переходит ко второму элементу строки, получаемой в результате умножения. Этот элемент включает все члены вида $U_1^{(i-h-1)} P_{i-h} S_{i-h}^{(h+1)}$ с $0 \leqslant h < i$. Каждый из этих элементов приводит на следующем шаге к двум членам

$$U_1^{(i-h-1)} P_{i-h} S_{i-h}^{(h+2)} \quad \text{и} \quad U_1^{(i-h-1)} P_{i-h} S_{i-h}^{(h+1)} Q_{i+1} U_{i+1}.$$

Первый член остается во втором элементе, а второй переходит в третий элемент и во всех дальнейших умножениях фигурируют только множители U.

Строка, полученная после выполнения $n - 1$ умножений на квадратную матрицу, умножается на последний столбец в выражении (4.21). Первый элемент строки состоит из одного члена $U_1^{(n-1)}$. Он не представляет интереса и не учитывается при умножении на столбец. Большинство требуемых членов находится в третьем элементе строки. Они представляют собой полные последовательности S, оканчиваемые Q, за которым следует одна или несколько матриц U. Совокупность этих членов входит без изменений в третий

элемент конечного столбца. Члены второго элемента строки включают последовательности S, которые не содержат множителя Q, но которые должны оканчиваться таким множителем у последней связи в цепи. Для этого применяется второй элемент столбца.

Таким образом, в результате преобразований (4.21) тождественно воспроизводится двойная сумма, описываемая выражением (4.20), которое является прототипом двойной суммы в (4.19).

Применяя эти результаты к интересующей нас проблеме, мы отождествим S из выражений (4.20) и (4.21) с

$$(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|$$

из выражения (4.19). Таким же образом мы отождествляем PS с

$$(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}^T) [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|] = (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|$$

и QU с

$$(\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}) \mathbf{U} = \mathbf{U} \otimes \mathbf{m}.$$

Поэтому искомая квадратная матрица имеет вид [6, 7]

$$\mathscr{F}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \| & 0 \\ 0 & (\mathbf{U} \otimes E_3) \| \mathbf{T} \| & \mathbf{U} \otimes \mathbf{m} \\ 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_i, \qquad (4.22)$$

где 0 — нулевые матрицы нужного порядка (не обязательно квадратные, см. стр. 120). Как было сказано выше, для $i = 1$ матрица статистических весов должна быть равна $\mathbf{E}_\nu$. Оценив двойную сумму в (4.19), согласно (4.21), мы получим

$$\langle M^2 \rangle = \sum_i m_i^2 + 2Z^{-1} \mathbf{J}^* [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0] \mathscr{F}_1^{(n-1)} \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_n \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{J}. \qquad (4.23)$$

Если производящую матрицу заменить на

$$\mathscr{G}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \| & (m^2/2) \mathbf{U} \\ 0 & (\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \| & \mathbf{U} \otimes \mathbf{m} \\ 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}, \qquad (4.24)$$

то первый член в выражении (4.23) может быть включен в главный член, определяющий вклады в $\langle M^2 \rangle$ величин $\langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle$ для $i \neq j$. Тогда

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathbf{J}^* [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0] \mathscr{G}_1^{(n-1)} \begin{bmatrix} (m_n^2/2) \mathbf{E}_\nu \\ \mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_n \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{J}. \qquad (4.25)$$

Этот результат можно упростить введением следующих обобщений предыдущих определений. Пусть

$$\begin{bmatrix} (m_n^2/2)\,\mathrm{E}_\nu \\ \mathrm{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_n \\ \mathrm{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{J} = \mathcal{G}_n \mathcal{Y}, \qquad (4.26)$$

где $\mathcal{Y}$ — столбец, определенный в гл. 3 [см. выражение (3.52)] и в данном случае состоящий из 4ν нулей, за которыми следует ν элементов, равных единице. Если мы примем $\mathrm{U}_n = \mathrm{E}_\nu$, то $\mathcal{G}_n$ соответствует выражению (4.24). Из выражения (4.26) следует, что нам требуется только последний псевдостолбец $\mathcal{G}_n$, и поэтому не имеет значения тот факт, что матрица T не определена для n-й связи. Отметим также, что

$$\mathbf{J}^* [\mathrm{E}_\nu 0 \ldots 0] = \mathcal{Y}^*, \qquad (4.27)$$

где $\mathcal{Y}^*$ — строка, определяемая выражением (3.51). Начальный элемент ее равен единице, а все остальные элементы — нули. Тогда выражение (4.25) можно записать в следующем виде:

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathcal{Y}^* \mathcal{G}_1^{(n)} \mathcal{Y}. \qquad (4.28)$$

При выводе выражения (4.28) не вводилось никаких математических приближений, и в этом смысле его можно считать строгим [6, 7]. Оно применимо к цепям любой длины, состоящим из любых скелетных связей, расположенных в любом определенном порядке, если только их потенциалы внутреннего вращения допускают аппроксимацию набором дискретных поворотных изомеров. Ввиду такой общности этого результата природа составляющих его множителей, в особенности производящей матрицы $\mathcal{G}_i$, заслуживает детального анализа.

Порядки субматриц, составляющих эту суперматрицу, таковы:

$$\begin{bmatrix} \nu \times \nu & \nu \times 3\nu & \nu \times \nu \\ 3\nu \times \nu & 3\nu \times 3\nu & 3\nu \times \nu \\ \nu \times \nu & \nu \times 3\nu & \nu \times \nu \end{bmatrix}.$$

Порядок матрицы $\mathcal{G}$ равен $5\nu \times 5\nu$. Умножаемая слева строка $\mathcal{Y}^*$ в выражении (4.28) имеет порядок $1 \times 5\nu$; порядок умножаемого справа столбца $\mathcal{Y}$ равен $5\nu \times 1$. Если ν различно для последовательных связей, то матрицы U для таких пар связей прямоугольные, а не квадратные (см. гл. 3, стр. 82); соответствующие матрицы $\mathcal{G}$ также прямоугольные.

Производящая матрица $\mathcal{G}_i$ содержит всю необходимую информацию, относящуюся к связи i. Она объединяет геометрические параметры (θ_i и $\varphi_{\eta;i}$) из матрицы T_i для различных поворотных изомеров, характеризующих связь i, статистические веса из матрицы U_i в момент связи $\mathbf{m}_i$, относящийся к связи i. Для каждого вида

пар связей, встречающихся в цепи, требуется одна такая матрица. Матрицы $\mathcal{G}$ для концевых связей строятся, согласно выражению (4.24), с $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_n = \mathbf{E}_\nu$. Ввиду того что для выполнения вычислений, согласно выражению (4.28), необходима только первая строка $\mathcal{G}_1$ и последний псевдостолбец матрицы $\mathcal{G}_n$ (ν истинных столбцов), неопределенное преобразование $\mathbf{T}_n$ и неопределенные строки $\mathbf{T}_1$ (см. стр. 115) не требуются. Матрицы $\mathcal{G}$, соответствующие нескольким видам имеющихся пар связей, перемножаются в точном порядке расположения этих пар связей в цепи. Таким образом, математические операции, необходимые для вычисления $\langle M^2 \rangle$, находятся в прямом и интуитивно ясном соответствии со структурой цепи.

Матрица $\mathcal{G}$ не может быть диагонализована, т. е. она неприводима. Поэтому полученные соотношения не дают возможности выразить содержащиеся в них результаты через собственные значения матриц. Таким образом, нельзя применить обычный способ получения численных результатов с помощью собственных значений. Однако необходимые вычисления легко произвести с помощью электронных вычислительных машин [1]). Температурные коэффициенты величин $\langle M^2 \rangle$ или $\langle r^2 \rangle_0$ можно представить в форме, допускающей прямой расчет с применением методов, описанных в гл. 3 [см. выражения (3.55) и (3.57)].

Если все пары связей тождественны, порядковый индекс у $\mathcal{G}_i$ для $1 < i < n$ может быть опущен, и выражение (4.28) может быть записано в виде

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1}\mathcal{Y}^*\mathcal{G}_1\mathcal{G}^{n-2}\mathcal{G}_n\mathcal{Y}, \qquad (4.29)$$

где $\mathcal{G}^{n-2}$ — матрица $\mathcal{G}$ в степени $n-2$. Центральный множитель можно получить последовательным возведением в квадрат (см. гл. 3), а вторые моменты, представляющие интерес цепей любой длины, можно легко вычислить, так как для этого требуется лишь небольшое число умножений [6, 7].

Аналогичное упрощение возможно, если цепь состоит из регулярно повторяющихся последовательностей связей; примеры таких цепей приведены в гл. 1, стр. 28. Так же как при рассмотрении статистической суммы для таких цепей, проведенном в гл. 3 [см. выражение (3.26)], мы определяем произведение матриц $\mathcal{G}$, соответствующих повторяющейся единице цепи, в следующем виде:

$$\mathcal{G}^{(\xi)} = \mathcal{G}_{i+1}\mathcal{G}_{i+2} \ldots \mathcal{G}_{i+\xi}; \qquad (4.30)$$

[1]) Чтобы избежать чрезмерно больших или чрезмерно малых чисел, возникающих при расчетах, проводимых для очень длинных цепей, удобно нормировать матрицы $\mathbf{U}_i$, разделив каждую из них на ее наибольшее собственное значение λ_i. Множитель, используемый для нормировки, может, конечно, несколько отличаться от λ_i, важно только, чтобы при вычислении знаменателя в выражении (4.28) применялись те же множители, что и при вычислении Z. Проводимая таким способом нормировка обычно требуется для расчета других величин при помощи выражений, вводимых ниже в этой главе и в последующих главах.

индекс $i+1$ относится к первой связи в единице цепи, состоящей из x повторяющихся единиц, а индекс $i+\xi$ обозначает последнюю связь в этой же единице, состоящей из ξ скелетных связей. Тогда, по аналогии с выражением (3.26), мы можем написать

$$\langle M^2\rangle = 2Z^{-1}\mathcal{Y}^*\mathcal{G}_1^{(\xi_1)}\left(\mathcal{G}^{(\xi)}\right)^{x-2}\mathcal{G}_x^{(\xi_x)}, \qquad (4.31)$$

где ξ_1 и ξ_x — числа связей в конечных единицах. Возведение матриц в квадраты, очевидно, применимо здесь так же, как в выражении (4.29).

Если $\mathbf{m}_i = \mathbf{l}_i$, то $\langle M^2\rangle$ становится равным $\langle r^2\rangle_0$. Матрица $\mathcal{G}_i$ несколько упрощается, так как в выражение для вектора входят элементы, равные нулю:

$$\mathbf{l}_i = l_i\begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}.$$

Характеристическое отношение C_n [см. выражение (1.14)] можно получить из величины $\langle r^2\rangle_0$, вычисленной согласно выражениям (4.28), (4.29) или (4.31). Если связи обладают переменной длиной, то это отношение соответственно определяется формулой

$$C_n = \frac{\langle r^2\rangle_0}{n\overline{l^2}},$$

где $\overline{l^2}$ — средний квадрат длины связи.

Возвращаясь к общему выражению (4.28) для $\langle M^2\rangle$, мы видим, что в средний квадрат момента, вычисляемый с помощью этого выражения, не обязательно входят моменты $\mathbf{m}_i$ для всех связей от $i=1$ до n. Фактически для построения $\mathbf{M}$ можно выбрать любой набор этих моментов, при этом в построении матрицы $\mathcal{G}_i$, согласно (4.24), все другие моменты групп $\mathbf{m}_i$ принимаются равными нулю.

Особый интерес представляет случай, когда выбранные моменты $\mathbf{m}_i$ представляют группу последовательных связей. Пусть в эту группу входят моменты с индексами от $h+1$ до k включительно. Тогда рассматриваемый средний квадрат момента равен

$$\langle M_{hk}^2\rangle = \sum_{i=h+1}^{k}\sum_{j=h+1}^{k}\langle \mathbf{m}_i\cdot\mathbf{m}_j\rangle = \sum_{h<i\leqslant k} m_i^2 + 2\sum_{h<i<j\leqslant k}\langle \mathbf{m}_i\cdot\mathbf{m}_j\rangle \qquad (4.32)$$

и содержит вклады от связей между скелетными атомами h и k. Результат, получаемый подстановкой (4.16) в (4.32), можно выразить в виде

$$\langle M_{hk}^2\rangle = \sum_{h<i\leqslant k} m_i^2 + 2Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(h)}\Big\{\sum_{h<i<j\leqslant k}\mathbf{U}_{h+1}^{(i-h-1)}\times$$
$$\times(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_i^T)\,[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_i^{(j-i)}\,(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_j)\,\mathbf{U}_j^{(k-j)}\Big\}\,\mathbf{U}_h^{(n-k)}\mathbf{J}. \qquad (4.33)$$

Двойная сумма в фигурных скобках в этом выражении тождественна с аналогичной суммой в выражении (4.19), за исключением измененных индексов. Поэтому в данном случае можно непосредственно применить предыдущие результаты; тогда запись выражения (4.25) с учетом настоящих индексов дает

$$\langle M_{hk}^2\rangle = 2Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(h)}\,[\mathbf{E}_\nu 0\,\ldots\,0]\,\mathcal{G}_{h+1}^{(k-h-1)}\begin{bmatrix}(m_k^2/2)\,\mathbf{E}_\nu\\ \mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_k\\ \mathbf{E}_\nu\end{bmatrix}\mathbf{U}_k^{(n-k)}\mathbf{J}. \qquad (4.34)$$

Этот результат сводится к выражению (4.25) при $h=0$ и $k=n$. Выражение (4.34) можно представить также в следующем виде:

$$\langle M_{hk}^2\rangle = 2Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(h)}\,[\mathbf{E}_\nu 0\,\ldots\,0]\,\mathcal{G}_{h+1}^{(k-h)}\begin{bmatrix}0\\ \vdots\\ 0\\ \mathbf{E}_\nu\end{bmatrix}\mathbf{U}_{k+1}^{(n-k)}\mathbf{J}, \qquad (4.35)$$

где, как и выше, введен множитель $\mathbf{U}_n = \mathbf{E}_\nu$.

Эти выражения особенно важны для расчета невозмущенного среднего квадрата $\langle r_{hk}^2\rangle_0$ расстояния между элементами h и k в цепи конечной длины n. Они применяются для этой цели при рассмотрении радиуса инерции, которое проводится в § 5.

§ 3. ВТОРЫЕ МОМЕНТЫ ДЛЯ ПРОСТЫХ ЦЕПЕЙ БЕСКОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

Рассмотрим снова среднее значение произведения функций f_i (φ_i) углов внутреннего вращения для последовательности связей от i-й до $(j-1)$-й включительно, даваемое для простой цепи из одинаковых связей выражением (4.5). Воспользовавшись методом, изложенным в приложении В, мы можем приравнять скалярную величину Z следу соответствующей матрицы, получив при этом

$$Z = \mathrm{Sp}\,(\mathbf{J}^*\mathbf{U}^{n-2}\mathbf{J}). \qquad (4.36)$$

Подстановка $\mathbf{U}=\mathbf{A}\Lambda\mathbf{B}$ [см. выражение (3.28а)] и циклическая перестановка множителей, являющихся аргументами в (4.36), дают

$$Z = \mathrm{Sp}\,(\Lambda^{n-2}\mathbf{BJJ}^*\mathbf{A}).$$

Величина, представляющая $\langle f_i^{(j-1)}\rangle\,Z$ в правой части выражения (4.5), может быть также приравнена ее следу. Заменив $\mathbf{U}$ на $\mathbf{A}\Lambda\mathbf{B}$, как и выше, и произведя перестановку, мы получим

$$\langle f_i^{(j-i)}\rangle = \frac{\mathrm{Sp}\,[\Lambda^{i-2}\mathbf{B}\,(\mathbf{UF})^{j-i}\,\mathbf{A}\Lambda^{n-j}\mathbf{BJJ}^*\mathbf{A}]}{\mathrm{Sp}\,(\Lambda^{n-2}\mathbf{BJJ}^*\mathbf{A})}. \qquad (4.37)$$

Для очень длинных цепей достаточно сохранить только члены с наибольшим собственным значением λ_1 матрицы U. Таким образом, в пределе при $n \to \infty$, когда также выполняются неравенства $1 \ll i < j \ll n$, выражение (4.37) сводится к выражению

$$\langle f^{j-i} \rangle = \frac{\lambda_1^{i-2} \mathrm{B}_1^* (\mathrm{UF})^{j-i} \mathrm{A}_1 \lambda_1^{n-j} (\mathrm{BJJ^*A})_{11}}{\lambda_1^{n-2} (\mathrm{BJJ^*A})_{11}},$$

где B_1^* и A_1 — взаимно нормированные правые и левые собственные векторы матрицы U, соответствующие λ_1. Поэтому для очень длинных цепей выражение (4.37) упрощается и принимает вид

$$\langle f^{j-i} \rangle = \mathrm{B}_1^* \left(\frac{\mathrm{UF}}{\lambda_1} \right)^{j-i} \mathrm{A}_1. \qquad (4.38)$$

Если функция f тождественна одному из элементов матрицы T, то, очевидно, $\mathrm{B}_1^* (\mathrm{UF}/\lambda_1) \mathrm{A}_1$ равно среднему значению этого элемента. Поступая так же, как и выше, мы сразу находим

$$\langle \mathrm{T} \rangle = (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathrm{S}\, (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3), \qquad (4.39)$$

где

$$\mathrm{S} = \frac{(\mathrm{U} \otimes \mathrm{E}_3)\, \| \mathrm{T} \|}{\lambda_1}. \qquad (4.40)$$

Среднее значение произведения T^k для последовательности матриц преобразования равно

$$\langle \mathrm{T}^k \rangle = (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathrm{S}^k\, (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3), \qquad (4.41)$$

где $k = j - i$. Предполагая, что $1 \ll i < i + k \ll n$, мы опустили нижние индексы. При желании можно, раскрыв матрицы, убедиться в справедливости выражений (4.39) и (4.41).

Из выражений (4.13), (4.18) и (4.41) следует, что снова в пределе при $n \to \infty$

$$\langle M^2 \rangle = nm^2 + 2\mathbf{m}^T \sum_{i<j} (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathrm{S}^{j-i} (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathbf{m} =$$

$$= nm^2 + 2\mathbf{m}^T (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3) \left[\sum_{k=1}^{n} (n-k)\, \mathrm{S}^k \right] (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathbf{m}. \qquad (4.42)$$

Но в этом предельном случае суммирование может быть сведено к

$$\left(\frac{\langle M^2 \rangle}{nm^2} \right)_\infty = 1 + \frac{2}{m^2} \mathbf{m}^T (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathrm{S}\, (\mathrm{E}_{3\nu} - \mathrm{S})^{-1} (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3)\, \mathbf{m} =$$

$$= \frac{\mathbf{m}^T}{m} (\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)(\mathrm{E}_{3\nu} + \mathrm{S})(\mathrm{E}_{3\nu} - \mathrm{S})^{-1} (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3) \frac{\mathbf{m}}{m}. \qquad (4.43)$$

Если $\mathbf{m}$ — вектор связи, то $\langle M^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$ и предыдущий результат сводится к выражению

$$\left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \right)_\infty = [(\mathrm{B}_1^* \otimes \mathrm{E}_3)(\mathrm{E}_{3\nu} + \mathrm{S})(\mathrm{E}_{3\nu} - \mathrm{S})^{-1} (\mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{E}_3)]_{11}, \qquad (4.44)$$

для которого требуется только элемент 1, 1, как указывает индекс у скобок.

Эти результаты получили Бирштейн и Птицын [1, 2], а также Хуве [3]. Эквивалентные выражения, отличные только по форме, вывели Лифсон [4] и Нагаи [5]. Эти результаты в отличие от выражения (4.28) применимы, конечно, лишь к однородным цепям с большими n. Наличие регулярно повторяющейся структуры необходимо для получения моментов цепи и статистической суммы Z посредством возведения такой матрицы, как $\mathbf{U}$, в степень n или x, равную числу повторяющихся единиц. В других случаях метод собственных значений неприменим. Кроме того, цепь должна быть достаточно длинной, чтобы можно было опустить члены, содержащие степени всех других собственных значений, кроме λ_1, и чтобы при суммировании в выражении (4.42) расширить пределы суммирования до бесконечности, как это требуется для получения выражения (4.43).

Полученные результаты применимы также для вычисления среднего квадрата расстояния $\langle r_{hk}^2\rangle_0$ между скелетными атомами h и k, разделенными *конечным* числом $k-h$ связей в простой цепи *бесконечной* длины, т. е. для $0 \ll h < k \ll n$. Так, из выражения (4.42), заменяя $\mathbf{m}$ на $\mathbf{l}$ и n на $k-h$, получаем

$$\langle r_{hk}^2\rangle_0 = (k-h)\, l^2 + 2\mathbf{l}^T (B_1^* \otimes \mathbf{E}_3) \Big[\sum_{j=1}^{k-h} (k-h-g)\, \mathbf{S}^g \Big] (\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{E}_3)\, \mathbf{l};$$

это выражение можно просуммировать точно так же, как (1.39), что дает [ср. с выражением (1.41)]

$$\left[\frac{\langle r_{hk}^2\rangle_0}{(k-h)\, l^2} \right]_\infty = l^{-2}\mathbf{l}^T (\mathbf{B}_1^* \otimes \mathbf{E}_3) \big[(\mathbf{E}_{3\nu} + \mathbf{S})(\mathbf{E}_{3\nu} - \mathbf{S})^{-1} - \\ - 2(k-h)^{-1} \mathbf{S} (\mathbf{E}_{3\nu} - \mathbf{S}^{k-h})(\mathbf{E}_{3\nu} - \mathbf{S})^{-2}\big] (\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{E}_3)\, \mathbf{l}. \quad (4.45)$$

Соотношение, эквивалентное этому, но полученное по схеме Лифсона [4] и Нагаи [5], приведено Нагаи [8].

Выражение (4.45), справедливое для бесконечной цепи, соответствует выражению (4.35) для второго момента $\langle M_{hk}^2\rangle_0$ или $\langle r_{hk}^2\rangle_0$ в случае конечной цепи. Сравнение результатов, полученных с помощью (4.35), с результатами, даваемыми выражением (4.45), должно в явном виде показать роль эффектов, обусловленных концевыми группами цепи. Вполне очевидно соответствие выражения (4.45) при $h = 0$ и $k = n$ выражению (1.20) для цепи со свободным вращением и выражению (1.41) для цепи с независимыми тормозящими потенциалами. В гл. 1 эти выражения непосредственно относятся ко второму моменту всей цепи из n связей, но они применимы без изменений и к конечной последовательности из n (или $j-i$) связей в цепи произвольной длины. Это соответствие непосредственно вытекает из независимости рассматриваемых потенциалов внутреннего вращения. Численное сравнение этих соотношений дано в следующей главе.

§ 4. ПЕРСИСТЕНТНАЯ ДЛИНА

Представляет интерес сходная величина, называемая *персистентной* длиной [9]; она определяется как средняя сумма проекций всех связей $j \gg i$ на связь i в неопределенно длинной цепи. Предполагается, что связь i удалена от обоих концов цепи, т. е. $1 \ll i \ll n$. Скалярная проекция связи $i+k$ на i равна

$$\langle \mathbf{T}^k \rangle_{11}\, l = [(\mathbf{B}_1^* \otimes \mathbf{E}_3)\, \mathbf{S}^k (\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{E}_3)]_{11}\, l$$

в соответствии с выражением (4.41). Персистентная длина a представляет собой бесконечную сумму этих выражений для $k \geqslant 0$. Иначе говоря,

$$a = l\,[(\mathbf{B}_1^* \otimes \mathbf{E}_3)(\mathbf{E}_{3\nu} - \mathbf{S})^{-1} (\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{E}_3)]_{11}. \qquad (4.46)$$

В то время как средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle r^2 \rangle_0$ включает сумму средних скалярных произведений каждой связи на все другие связи в цепи, персистентная длина представляет собой сумму средних скалярных произведений, включающих произведение одной связи самой на себя и *только на последующие связи* в бесконечной цепи.

Отсюда следует, что в пределе при $n \to \infty$

$$\langle r^2 \rangle_0 = 2nla - nl^2, \qquad (4.47)$$

или

$$\left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \right)_\infty = \frac{2a}{l} - 1. \qquad (4.48)$$

Эти соотношения определяют персистентную длину через предельное характеристическое отношение для бесконечной цепи. Они применимы к любой цепи простого состава. Их можно вывести также из выражений (4.44) и (4.46).

§ 5. СРЕДНИЙ КВАДРАТ РАДИУСА ИНЕРЦИИ [1])

Согласно соотношению Лагранжа [см. (1.11)], невозмущенный средний квадрат радиуса инерции равен

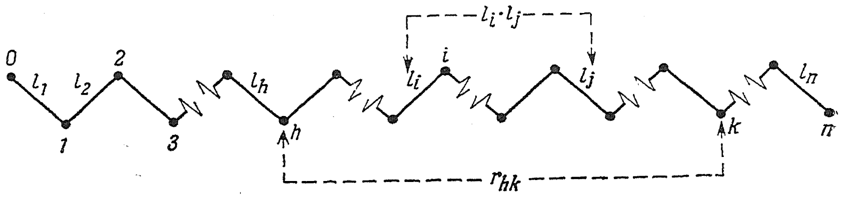
$$\langle s^2 \rangle_0 = (n+1)^{-2} \sum_{0 \leqslant h < k \leqslant n} \langle r_{hk}^2 \rangle_0 =$$

$$= (n+1)^{-2} \sum_{0 \leqslant h < k \leqslant n} \sum_{i=h+1}^{k} \sum_{j=h+1}^{k} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle. \qquad (4.49)$$

Имеющиеся в этом выражении индексы относятся к атомам и связям цепной молекулы, приведенной на фиг. 11. Двойное суммирование по i и j было выполнено в § 3 при выводе выражения (4.35). Если

[1]) Флори и Джерниган, неопубликованные данные.

в выражении (4.24), определяющем $\mathcal{G}_i$, заменить $\mathbf{m}$ на $\mathbf{l}$, то $\langle M_{hk}^2 \rangle$ из (4.35) равно $\langle r_{hk}^2 \rangle_0$, и при подстановке выражения (4.35) в первое



Фиг. 11.

из выражений (4.49) мы получаем

$$\langle s^2 \rangle_0 = 2(n+1)^{-2} Z^{-1} \mathbf{J}^* \sum_{0 \le h < k \le n} \mathbf{U}_1^{(h)} [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0] \mathcal{G}_{h+1}^{(k-h)} \times$$
$$\times \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{U}_{k+1}^{(n-k)} \mathbf{J}. \qquad (4.50)$$

Прототипом двойной суммы в выражении (4.35) является

$$\sum_{0 \le h < k \le n} U_1^{(h)} P S_{h+1}^{(k-h)} Q U_{k+1}^{(n-k)}, \qquad (4.51)$$

где P и Q обозначают соответственно

$$[\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0] \quad \text{и} \quad \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix}.$$

Это выражение очень похоже на выражение (4.20), которое соответствует сумме, фигурирующей в выражении (4.19). Хотя индексы и пределы изменения отличаются, но при ближайшем рассмотрении выясняется, что эти различия несущественны. В самом деле, суммирование в (4.51) может быть осуществлено с помощью выражения (4.21). Более существенное различие заключается в отсутствии индексов у P и Q в сумме (4.51). Эта особенность позволяет просуммировать (4.51) с помощью выражения

$$[1\ 0\ 0] \begin{bmatrix} U & PS & PSQ \\ 0 & S & SQ \\ 0 & 0 & U \end{bmatrix}_1^{(n)} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \qquad (4.52)$$

Выражение (4.52) неприменимо к сумме (4.20), так как величины P и Q должны быть включены в выражение (4.20) с характерными для него индексами.

Применяя этот результат к выражению (4.50), мы получаем

$$\langle s^2\rangle_0 = 2(n+1)^{-2} Z^{-1}\mathbf{J}^* [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0]\, \mathscr{S}_1^{(n)} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{J}, \qquad (4.53)$$

$$\langle s^2\rangle_0 = 2(n+1)^{-2} Z^{-1} \mathscr{Y}^* \mathscr{S}_1^{(n)} \mathscr{Y}, \qquad (4.54)$$

где $\mathscr{Y}^*$ и $\mathscr{Y}$ определяются выражениями (3.51) и (3.52) и

$$\mathscr{S}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & [\mathbf{E}_\nu 0]\,\mathscr{G} & [\mathbf{E}_\nu 0]\,\mathscr{G}\begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \\ 0 & \mathscr{G} & \mathscr{G}\begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \\ 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_i, \qquad (4.55)$$

где матрицы, такие, как $[\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0]$, записаны в сокращенном виде. Из выражения (4.24) для $\mathscr{G}_i$ при $\mathbf{m}_i = \mathbf{l}_i$ имеем

$$\mathscr{S}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & \mathbf{U} & (\mathbf{U}\otimes \mathbf{l}^T)\,\|\mathbf{T}\| & (l^2/2)\,\mathbf{U} & (l^2/2)\,\mathbf{U} \\ 0 & \mathbf{U} & (\mathbf{U}\otimes \mathbf{l}^T)\,\|\mathbf{T}\| & (l^2/2)\,\mathbf{U} & (l^2/2)\,\mathbf{U} \\ 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes \mathbf{E}_3)\,\|\mathbf{T}\| & \mathbf{U}\otimes \mathbf{l} & \mathbf{U}\otimes \mathbf{l} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{U} & \mathbf{U} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_i, \qquad (4.56)$$

где $0 < i \leqslant n$. Как говорилось выше, в случае $i = 1$ или $i = n$ матрица статистических весов $\mathbf{U}$ равна единичной матрице $\mathbf{E}_\nu$. Порядок матрицы $\mathscr{S}_i$ равен $7\nu \times 7\nu$. Как и $\mathscr{G}_i$ $\mathscr{S}_i$, матрица содержит всю информацию, относящуюся к связи i, и она неприводима.

Применение этой матрицы в выражении (4.54) для получения $\langle s^2\rangle_0$ может быть легко интерпретировано, если обратиться к выражению (4.49) и фиг. 11. Так, первый столбец (т. е. псевдостолбец) в выражении (4.56) учитывает связи, предшествующие атому h на фиг. 11; второй столбец учитывает связи между атомами h и i; центральный столбец представляет связи, охватываемые членом $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$; окончание последовательности от i до j фигурирует в четвертом столбце, в котором остаются связи между j и k; последний столбец включает множители для связей, следующих за связью k. Выражения (4.54) и (4.56) можно вывести интуитивно из выражения (4.49) и фиг. 11.

Выражения (4.53) — (4.56) имеют общий характер; они применимы к цепям любой длины, состоящим из любой определенной последовательности связей. Температурный коэффициент для $\langle s^2\rangle_0$ может быть вычислен методами, введенными в гл. 3 [см. выражения (3.53) и (3.58)].

Для очень длинных цепей главными членами $\langle r_{hk}^2\rangle_0$, входящими в сумму, определяющую $\langle s^2\rangle_0$ [см. выражение (1.11) или (4.49)], являются те члены, для которых $k \gg h$. Для этих членов можно считать, что $\langle r_{hk}^2\rangle_0$ пропорционально $k-h$. Поэтому для достаточно больших n допустимо принять

$$\langle s^2\rangle_0 \approx (n+1)^{-2}\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty l^2 \sum_{0\leqslant h<k\leqslant n}(k-h),$$
$$\left(\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty = \frac{1}{6}\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty. \tag{4.57}$$

Этот результат был получен в гл. 1 [см. выражения (1.16) и (1.17)] для свободно-сочлененной цепи, и было установлено, что он справедлив для клубкообразных цепей (см. стр. 25 и 42). Поэтому в данном предельном случае не требуется специального рассмотрения радиуса инерции.

§ 6. ЦЕПИ С НЕЗАВИСИМЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Проведенное в гл. 1 рассмотрение цепей с независимыми связями ограничивалось в основном простыми цепями. Применяемый там метод становится чрезвычайно громоздким для цепей, состоящих из структурных единиц, охватывающих более чем две связи, даже если эти единицы регулярно повторяются по цепи. Если цепь лишена регулярно повторяющейся последовательности связей, то методы, развитые в гл. 1, § 8, становятся совершенно непригодными. Поэтому представляет интерес исследовать формы, которые принимают полученные выше общие соотношения для цепей с независимыми потенциалами внутреннего вращения.

Для таких цепей мы имеем, согласно выражениям (1.31) и (1.38), переписанным в новых обозначениях,

$$\langle \mathbf{m}_i\cdot\mathbf{m}_j\rangle = \mathbf{m}_i^T\langle \mathbf{T}\rangle_i^{(j-i)}\mathbf{m}_j. \tag{4.58}$$

Это выражение заменяет выражение (4.16). Подставив (4.58) в выражение (4.18) и вычислив двойную сумму тем же способом, что и выше, получим

$$\langle M^2\rangle = 2\,[1\ 0\ \ldots\ 0]\,\mathfrak{G}_1^{(n)}\begin{bmatrix}0\\ \vdots\\ 0\\ 1\end{bmatrix}, \tag{4.59}$$

где

$$\mathfrak{G}_i=\begin{bmatrix}1 & \mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & m^2/2\\ 0 & \langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{m}\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}_i. \qquad (4.60)$$

$\mathfrak{G}_1^{(n)}$ — произведение n последовательных множителей, определяемых выражением (4.60). Нулевые субматрицы более высокого порядка, чем 1×1, показаны жирным шрифтом. Выражения (4.59) и (4.60) являются очевидными аналогами выражений (4.28) и (4.24) соответственно. Если $\mathbf{m}=\mathbf{l}$, то они дают $\langle r^2\rangle_0$ для цепи с независимыми связями любого вида и любой последовательности. Отсюда можно получить сразу и характеристическое отношение $\langle r^2\rangle_0/\overline{nl^2}$.

Аналогично квадрат радиуса инерции равен

$$\langle s^2\rangle_0=2(n+1)^{-2}[1\quad 0\ldots 0]\,\mathfrak{G}_1^{(n)}\begin{bmatrix}0\\ \vdots\\ 0\\ 1\end{bmatrix}, \qquad (4.61)$$

где

$$\mathfrak{G}_i=\begin{bmatrix}1 & 1 & \mathbf{l}^T\langle\mathbf{T}\rangle & l^2/2 & l^2/2\\ 0 & 1 & \mathbf{l}^T\langle\mathbf{T}\rangle & l^2/2 & l^2/2\\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{l} & \mathbf{l}\\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 1 & 1\\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 1\end{bmatrix}_i. \qquad (4.62)$$

Эти выражения, как и подобные им выражения (4.54) и (4.56), осуществляют четырехкратные суммирования, требуемые выражением (4.49). Вычисления этих сумм можно интерпретировать с помощью диаграммных представлений соответствующих им членов, как на фиг. 11. Порядок матрицы $\mathfrak{G}_i$ равен 7×7. Она содержит всю информацию, относящуюся к связи i. Выражение (4.61), как и выражение (4.59), применимо к любой цепи определенного состава, в которой вращения вокруг связей независимы.

В этой связи представляют интерес цепи, в которых углы внутреннего вращения взаимозависимы в пределах структурной единицы, но в которых отсутствует зависимость между связями, принадлежащими соседним единицам. Примерами являются *цис-* и *транс*-1,4-полибутадиены [10], полиамиды [11], полиэтилентерефталат [12], которые рассматриваются в следующей главе. В частности, мы рассмотрим цепь из x структурных единиц, k-я из которых включает ξ_k скелетных связей; $n=\sum_{k=1}^{x}\xi_k$. Для простоты в дальнейшем индекс k у ξ опускается. Потенциалы внутреннего вращения для пар связей

(1, 2), (2, 3), ..., ($\xi - 1$, ξ) в пределах данной единицы могут зависеть друг от друга, но пары, состоящие из связей, относящихся к различным единицам (в частности, пара, образованная из конечных связей соседних единиц), независимы. При выполнении этого условия сериальное произведение матриц в выражении (4.28) может быть разделено на множители, по одному на каждую единицу цепи, подобно выражениям (4.30) и (4.31). Такой множитель для k-й единицы равен [1])

$$\mathcal{G}_k^{(\xi)} = \mathcal{G}_{i+1}\mathcal{G}_{i+2} \ldots \mathcal{G}_{i+\xi}, \tag{4.63}$$

где матрицы $\mathcal{G}$ определяются выражением (4.24), а $i+1$ обозначает первую связь в k-й единице, состоящей из ξ связей. Это выражение отличается от выражения (4.30) лишь обозначением отдельной единицы индексом k. Сериальное произведение матриц $\mathbf{U}$ в выражении (3.24) для статистической суммы можно подобным же образом разделить на произведения, такие, как

$$\mathbf{U}_k^{(\xi)} = \mathbf{U}_{i+1}\mathbf{U}_{i+2} \ldots \mathbf{U}_{i+\xi}. \tag{4.64}$$

Первый множитель $\mathbf{U}_{i+1}$ состоит из ν одинаковых строк, что связано с независимостью статистических весов для этой связи от состояний ее предшественников. Произведение $\mathbf{U}_k^{(\xi)}$ также состоит из ν одинаковых строк. Если обозначить посредством $\mathbf{U}_k^{(\xi)*}$ отдельную строку матрицы $\mathbf{U}_k^{(\xi)}$, получаемую, например, из выражения (4.64) путем записи первого множителя в виде строки $\mathbf{U}_{i+1}^*$, то мы имеем

$$\mathbf{U}_k^{(\xi)} = \mathbf{J}\mathbf{U}^{(\xi)*}. \tag{4.65}$$

С помощью этого соотношения выражение (3.24) можно упростить [11] следующим образом:

$$Z = \mathbf{J}^* \left[\prod_{k=1}^{x} (\mathbf{J}\mathbf{U}_k^{(\xi)*})\right] \mathbf{J} \tag{4.66}$$

и, так как $\mathbf{J}^*\mathbf{J} = 1$,

$$Z = \prod_{1}^{x} (\mathbf{U}_k^{(\xi)*}\mathbf{J}) = \prod_{1}^{x} z_k^{(\xi)}, \tag{4.67}$$

где

$$z_k^{(\xi)} = \mathbf{U}_k^{(\xi)*}\mathbf{J} \tag{4.68}$$

является статистической суммой для k-й независимой единицы. Если имеются концевые связи, выходящие за пределы x единиц цепи,

[1]) Условные обозначения, применяемые здесь для матриц $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$ и $\mathbf{U}_k^{(\xi)}$, в одном отношении отличаются от используемых выше. Здесь k обозначает *структурную единицу*, состоящую из ξ связей, представленных в этих сериальных произведениях, а не первую связь из этого произведения, как выше.

то они, конечно, могут быть включены, как в выражении (3.26), в концевые единицы, состоящие из ξ' и ξ'' связей соответственно.

Если матрица U_{i+1}, содержащаяся в первом множителе $\mathcal{G}$ в правой части выражения (4.63), имеет порядок $\nu \times \nu$, то произведение $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$ состоит из пяти строк с 5ν элементами, каждый из которых повторяется тождественно ν раз. Однако если вместо этого применить строку U_{i+1}^*, то лишние строки исчезнут как в $\mathcal{G}_{i+1}$, так и в результирующем произведении, которое мы обозначим $\mathcal{G}_k^{(\xi)*}$. Порядок построенной таким образом матрицы равен $5 \times 5\nu$. Эта матрица связана с матрицей $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$, содержащей лишние строки и имеющей порядок $5\nu \times 5\nu$, следующим соотношением:

$$\mathcal{G}_k^{(\xi)} = \begin{bmatrix} J & 0 & 0 \\ 0 & J \otimes E_3 & 0 \\ 0 & 0 & J \end{bmatrix} \mathcal{G}_k^{(\xi)*}. \qquad (4.69)$$

Подстановка выражений (4.67) и (4.69) в выражение (4.28) дает [11]

$$\langle M^2 \rangle = 2\,[1\ 0\ 0\ 0\ 0]\,(\mathfrak{G}^{(\xi)})_1^{(x)} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \qquad (4.70)$$

где

$$\mathfrak{G}_k^{(\xi)} = \mathcal{G}_k^{(\xi)*} \begin{bmatrix} J & 0 & 0 \\ 0 & J \otimes E_3 & 0 \\ 0 & 0 & J \end{bmatrix} (z_k^{(\xi)})^{-1}, \qquad (4.71)$$

а $(\mathfrak{G}^{(\xi)})_1^{(x)}$ — произведение таких последовательных множителей, начиная с $k=1$. Выражение (4.70) имеет такую же форму, как и выражение (4.59) для цепи, в которой все связи независимы. Матрицу $\mathfrak{G}_k^{(\xi)}$ можно рассматривать как упрощенное и нормированное представление произведения матриц $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$ для k-й независимой единицы. Согласно выражению (4.71), эта матрица для k-й единицы получается из сериального произведения матриц $\mathcal{G}$ для отдельных связей, как в выражении (4.63), но в котором U для первой связи в единице представляется строкой. Получаемое произведение $\mathcal{G}_k^{(\xi)*}$ должно быть умножено справа на матрицу из выражения (4.71) и разделено на статистическую сумму $z_k^{(\xi)}$ для единицы k. В итоге ее порядок становится равным 5×5 и совпадает с порядком матрицы $\mathfrak{G}_i$, описываемой выражением (4.60) и соответствующей одной связи в цепи, состоящей из независимых связей. Матрица $\mathfrak{G}_k^{(\xi)}$ сводится к $\mathfrak{G}_i$ при $\xi = 1$.

Как правило, выражение (4.70) применимо к любой цепи, удовлетворяющей сформулированным выше условиям независимости поворотов в разных структурных единицах [11, 12]. Единицы могут отличаться по длине ξ, а также и в других отношениях. Их последовательность должна быть, конечно, определена. Для гомополимера матрицы $\mathfrak{S}_k^{(\xi)}$ одинаковы для всех k (за исключением концевых единиц, см. стр. 132); нижний индекс может быть опущен, а верхний индекс (x) в выражении (4.70) может рассматриваться как показатель степени. Сополимеры со статистическим распределением последовательности единиц рассматриваются в следующем параграфе.

Выражение (4.61) для среднего квадрата радиуса инерции цепи с независимыми связями может быть аналогичным образом обобщено на случай цепей, в которых взаимозависимость углов внутреннего вращения ограничена пределами структурной единицы.

§ 7. СЛУЧАЙНЫЕ И МАРКОВСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ

Предположим, что сополимер состоит из структурных единиц сортов a, b, . . ., включающих соответственно ξ_a, ξ_b, . . . связей. Мы полагаем, что повороты связей разных единиц независимы, как это более подробно пояснялось в предыдущем параграфе. Если последовательность единиц однозначно определена, как во многих белках, то второй момент $\langle M^2 \rangle$ можно получить, согласно выражению (4.70), с применением матриц $\mathfrak{S}_q^{(\xi)}$ для каждого сорта единиц q, где $q =$ $= a$, b, ... Если сополимер состоит из множества молекулярных видов, различающихся числом и последовательностью различных единиц, то $\langle M^2 \rangle$ должно быть усреднено по популяции или распределению молекул определенной длины n или степени полимеризации x. В таких случаях эту дополнительную операцию мы обозначим чертой сверху, как, например, в $\langle \overline{M}^2 \rangle$ и соответствующих величинах. В частности, эта черта означает усреднение по всем видам сополимеров с данной длиной цепи x. Угловые скобки сохраняются для обозначения усреднения по всем конфигурациям данного вида. Вариации x или n по различным видам сополимеров могут быть исследованы независимо, и их можно не рассматривать в явном виде. Достаточно рассмотреть молекулы с данной степенью полимеризации x.

Рассмотрим сначала *случайный сополимер*, в котором структурные единицы образуют случайную последовательность без корреляции между соседями. Тогда вероятность того, что k-я единица относится к разновидности q, равна w_q независимо от k и характера единиц, предшествующих k-й единице в цепи. Кроме того, мы полагаем w_q одинаковой для всех цепей. Тогда вероятность w_q может быть отождествлена с долей единиц q в системе. Конечно,

$$\sum_{q=a,\,b,\,\ldots} w_q = 1. \qquad (4.72)$$

Вероятность существования молекулы с последовательностью единиц $bcca\ldots$ равна $w_{bcca\ldots}=w_a^{x_a}w_b^{x_b}\ldots$, где x_a, x_b и т. д. —числа единиц вида a, b и т. д. в данной молекуле. Этот вид сополимера, согласно (4.70), описывается произведением

$$\mathfrak{S}_b^{(\xi)}\mathfrak{S}_c^{(\xi)}\mathfrak{S}_c^{(\xi)}\mathfrak{S}_a^{(\xi)}\cdots,$$

соответствующим порядку расположения единиц в цепи и умноженным на $w_{bcca\ldots}$ (для простоты индексы b, c и т. д. у ξ опущены). Сумма сериальных произведений для всех молекул, состоящих из x единиц, выбранных из набора a, b, ..., где каждое произведение характеризуется весом, соответствующим его составу, дается x-й степенью суммы

$$\overline{\mathfrak{S}}=w_a\mathfrak{S}_a^{(\xi)}+w_b\mathfrak{S}_b^{(\xi)}+\ldots. \tag{4.73}$$

Таким образом, значение второго момента $\langle M^2\rangle$, усредненное по всем видам случайного сополимера, можно определить при помощи выражения типа (4.59) и (4.70), в котором каждый множитель в сериальном произведении заменен на $\overline{\mathfrak{S}}$, т. е.

$$\langle\overline{M^2}\rangle=2\,[1\;0\;0\;0\;0]\,\overline{\mathfrak{S}}^x\begin{bmatrix}0\\0\\0\\0\\1\end{bmatrix}. \tag{4.74}$$

Если последовательность единиц в цепи сополимера определяется кинетическими факторами, проявляющимися при росте полимерной цепи во время ее синтеза, вероятность того, что k-я частица относится к сорту q, может зависеть от ее предшественника в цепи. Если исключить последующую реорганизацию последовательности единиц, эта вероятность не зависит от сорта единиц, следующих за ней в цепи [13]. В этом случае построение последовательности соответствует марковскому процессу. Если зависимость от предшествующих единиц не простирается далее ближайшего предшествующего соседа в цепи (а это обычно имеет место), то матрица последовательности вероятностей принимает вид

$$\mathbf{w}=[w_{ab}], \tag{4.75}$$

где w_{ab} — условная вероятность того, что единица сорта b следует за единицей сорта a. Для простоты мы рассмотрим бинарный сополимер, состоящий из единиц a и b; обобщение на случай большего разнообразия структурных единиц очевидно. Для первой единицы в цепи $\mathbf{w}$ выражается в виде

$$\mathbf{w}_1=[w_{a;\,1},\,w_{b;\,1}]. \tag{4.76}$$

Индекс 1 в $w_{a;\,1}$ и $w_{b;\,1}=1-w_{a;\,1}$ отмечает, что $w_{a;\,1}$ может отличаться от среднего w_a. В этом случае для получения $\langle\overline{M^2}\rangle$ для единиц, следующих за первой, применяется матрица

$$\overline{\mathfrak{S}}=\begin{bmatrix} w_{aa}\mathfrak{S}_a^{(\xi)} & w_{ab}\mathfrak{S}_b^{(\xi)} \\ w_{ba}\mathfrak{S}_a^{(\xi)} & w_{bb}\mathfrak{S}_b^{(\xi)} \end{bmatrix}, \qquad (4.77)$$

или в общем случае

$$\overline{\mathfrak{S}}=(\mathbf{w}\otimes\mathbf{E}_5)\begin{bmatrix} \mathfrak{S}_a^{(\xi)} & 0 \\ 0 & \mathfrak{S}^{(\xi)} \end{bmatrix}. \qquad (4.78)$$

Эта матрица применима ко всем единицам при условии, что для первой единицы употребляется $\mathbf{w}_1$, определяемое выражением (4.76). Произведение таких матриц, возведенное в степень x, как в выражении (4.74), должно быть умножено справа на $\left[\begin{smallmatrix}\mathbf{E}_5\\ \mathbf{E}_5\end{smallmatrix}\right]$. Поэтому в качестве варианта выражения (4.59), приемлемого для марковских сополимеров, мы имеем [1])

$$\langle M^2\rangle=2\,[1\ 0\ 0\ 0\ 0]\,\overline{\mathfrak{S}}_1\overline{\mathfrak{S}}^{x-1}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix}\otimes\begin{bmatrix}0\\0\\0\\0\\1\end{bmatrix}. \qquad (4.79)$$

Легко осуществить применение этих выражений к марковским сополимерам, состоящим из любого числа различных единиц, если изменить порядок матрицы $\mathbf{w}$, чтобы включить все разнообразие единиц, расширить соответствующим образом псевдодиагональную матрицу, входящую в выражение (4.78), и удлинить умножаемый справа столбец $\left[\begin{smallmatrix}1\\1\end{smallmatrix}\right]$ в выражении (4.79), чтобы он соответствовал порядку матрицы $\overline{\mathfrak{S}}$.

Выражения (4.73) и (4.74) для случайных сополимеров и выражения (4.76), (4.78) и (4.79), обобщенные на случай любого числа различных единиц, имеют совершенно общий характер и выведены строго [2]) для сополимеров, удовлетворяющих условию конфигура-

[1]) Результат Миллера, Бранта и Флори [14] для марковских сополимеров, в которых единицы соединены одной связью определенной длины (как в полипептидах), сильно отличаются по форме от выражения (4.79). Тем не менее можно показать, что оба результата эквивалентны.

[2]) Вызывает удовлетворение тот факт, что полученные выражения охватывают все мыслимые виды сополимеров, каждый из которых усреднен по всем его конфигурациям. Для сополимерной цепи из сотни или более единиц число возможных видов значительно превышает число молекул в любом возможном образце. Поэтому полученные выражения более всеобъемлющи, чем материальный образец, который они описывают и который является не более чем сравнительной незначительной случайной частью большего ансамбля. Эта ситуация имеет параллели в других областях статистики и статистической механики.

ционной независимости единиц, необходимость которого установлена выше. Их удобно применять для практических расчетов [1]). Крайне важно отметить, однако, что разделение общих выражений (4.28) и (4.31) для второго момента $\langle M^2 \rangle$ на множители, соответствующие каждой единице в сополимерной цепи, как это сделано в выражениях (4.74) и (4.79), допустимо только в том случае, если повороты внутри каждой единицы не зависят от поворотов в соседних единицах. Справедливость этого утверждения можно продемонстрировать, если представить $\langle M^2 \rangle$ в форме, соответствующей сополимерной молекуле определенного состава, в которой конфигурации соседних единиц взаимозависимы.

Пусть для каждой пары единиц сортов q и q' определены матрицы статистических весов $\mathbf{U}_{q'q}^{(\xi)}$. Здесь ξ обозначает число связей в единице сорта q, а q' относится к предшествующей единице в цепи. Предполагается, что даны также соответствующие матрицы $\mathcal{G}_{q'q}^{(\xi)}$, определенные выражением (4.63). Тогда для сополимера *определенного состава* второй момент $\langle M^2 \rangle$ может быть вычислен с помощью выражения

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathcal{J}^* (\mathcal{G}^{(\xi)})_1^x \mathcal{J}, \tag{4.80}$$

где каждая матрица $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$ принадлежит набору матриц $\mathcal{G}_{q'q}^{(\xi)}$ в соответствии с характером единиц, занимающих $(k - 1)$-е и k-е положения в цепи. Таким же образом из матриц $\mathbf{U}_{q'q}$ строится статистическая сумма Z для той же последовательности единиц. Выражением (4.80), которое отличается от выражения (4.28) лишь группировкой множителей $\mathcal{G}$, можно воспользоваться для расчета $\langle M^2 \rangle$ сополимера с любой последовательностью единиц при условии, что эта последовательность известна.

Произведение $(\mathcal{G}^{(\xi)})_1^{(x)}$ в числителе выражения (4.80) можно усреднить по всем видам марковского сополимера, если обобщить полученные выше методы на цепи с взаимозависимыми связями. Аналогично может быть усреднена и статистическая сумма $\overline{Z}$. Но результат деления одного среднего на другое *не дает* $\langle \overline{M^2} \rangle$. Для цепи с взаимной зависимостью соседних углов внутреннего вращения, которая осуществляется между всеми связями без исключения, искомыми величинами являются отношения $\mathcal{G}_1^{(n)}/Z$ *для каждого вида* сополимера. Эти отношения должны быть взяты с весами, соответствующими частоте появления различных видов, и должно производиться усреднение по всем видам сополимера. В общем

[1]) Полипептиды, состоящие из двух или более видов аминокислотных остатков, являются особым классом сополимерных цепных молекул, скелетные конфигурации которых можно представить последовательностью *эффективных связей*, по одной на каждую пептидную единицу. Взаимная ориентация каждой пары эффектных связей непосредственно зависит от промежуточного аминокислотного остатка. Полученные выше выражения для сополимеров могут быть упрощены для этого особого случая, который рассматривается в гл. 7.

случае отношение средних произведений отличается от среднего значения их отношений. Применение отношения средних произведений может привести к серьезной ошибке, что следует из тщательного анализа. Для правильного анализа нестереорегулярных виниловых полимеров (см. гл. 6), переходов спираль — клубок в полипептидах и полинуклеотидах (гл. 7), а также конфигурационных свойств обычных сополимеров необходимо избежать искушения пользоваться отношением средних значений.

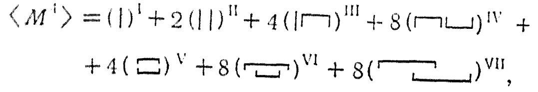
Как случайные, так и марковские сополимеры, в которых конфигурации соседних единиц взаимозависимы, можно тем не менее рассмотреть приближенно следующим образом. Если даны элементы матрицы $\mathbf{w}$ [выражение (4.75) для марковского сополимера], то с помощью методов случайных чисел можно получить характерную последовательность x единиц. Как Z, так и сериальное произведение $(\mathcal{G}^{(\xi)})_1^{(x)}$ вычисляются для этой последовательности строго с помощью подходящих множителей $\mathbf{U}_{q'q}^{(\xi)}$ и $\mathcal{G}_{q'q}^{(\xi)}$ для каждой последовательной пары единиц. Подстановка отношения этих двух величин в выражение (4.80) дает $\langle M^2 \rangle$. Вычисление повторяется для другой подобным же образом построенной цепи и т. д. до тех пор, пока средний результат этих испытаний методом Монте-Карло не будет сходиться в приемлемых пределах. Иллюстрацией этого метода служит его применение в гл. 6 к нестереорегулярным виниловым полимерам, которые можно рассматривать как сополимеры с единицами, представляющими собой зеркальные отражения друг друга.

§ 8. ЧЕТВЕРТЫЙ МОМЕНТ ВЕКТОРА М

Статистическое среднее четвертого момента вектора $\mathbf{M}$, определяемое, согласно выражению (4.17), как сумма векторов $\mathbf{m}_i$, соответствующих каждой связи, можно выразить в виде следующих сумм [15]:

$$\langle M^4 \rangle = \sum_{i_1,\, i_2,\, j_1,\, j_2} \langle (\mathbf{m}_{i_1} \cdot \mathbf{m}_{j_1})(\mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2}) \rangle = \sum_{i}^{\mathrm{I}} m_i^4 + 2 \sum_{i<j}^{\mathrm{II}} m_i^2 m_j^2 +$$
$$+ 4 \sum_{i_1;\, i_2<j_2}^{\mathrm{III}} m_{i_1}^2 \langle \mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2} \rangle + 8 \sum_{i_1<j_1 \leqslant i_2<j_2}^{\mathrm{IV}} \langle (\mathbf{m}_{i_1} \cdot \mathbf{m}_{j_1})(\mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2}) \rangle +$$
$$+ 4 \sum_{i<j}^{\mathrm{V}} \langle (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \rangle + 8 \sum_{i_1<i_2<j_2 \leqslant j_1}^{\mathrm{VI}} \langle (\mathbf{m}_{i_1} \cdot \mathbf{m}_{j_1})(\mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2}) \rangle +$$
$$+ 8 \sum_{i_1 \leqslant i_2 < j_1 < j_2}^{\mathrm{VII}} \langle (\mathbf{m}_{i_1} \cdot \mathbf{m}_{j_1})(\mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2}) \rangle. \qquad (4.81)$$

Римские цифры вверху у знаков суммирования введены для последующего обозначения различных сумм, которым можно сопоставить соответствующие диаграммы такого вида



(4.82)

где — и — соответствуют парам i_1, j_1 и i_2, j_2, а вертикальные линии соответствуют совпадающим парам $i_1 = j_1$ и (или) $i_2 = j_2$.

Первый и второй члены не содержат усреднения по конфигурациям цепи. Усредненные величины, входящие в третий и четвертый члены, легко получить, если воспользоваться выражением (4.16). Так,

$$m_{i_1}^2 \langle\, \rangle^{\mathrm{III}} = m_{i_1}^2 Z^{-1} \mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i_2-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_2} \times$$
$$\times [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{i_2+1}^{(j_2-i_2-1)} (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m})_{j_2} \mathbf{U}_{j_2+1}^{(n-j_2-1)} \mathbf{J} \quad (4.83)$$

и

$$\langle\, \rangle^{\mathrm{IV}} = Z^{-1} \mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i_1-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_1} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{i_1+1}^{(j_1-i_1-1)} \times$$
$$\times (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m})_{j_1} \mathbf{U}_{j_1+1}^{(i_2-j_1-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_2} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{i_2+1}^{(j_2-i_2-1)} \times$$
$$\times (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m})_{j_2} \mathbf{U}_{j_2+1}^{(n-j_2-1)} \mathbf{J} \quad (4.84)$$

для $j_1 < j_2$. Для члена с $j_1 = j_2$ в выражении (4.81) произведение

$$(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m})_{j_1} \mathbf{U}_{j_1+1}^{(i_2-j_2-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_2} =$$
$$= (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_{j_1}) \mathbf{U}_{j_1}^{(i_2-j_1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_2}$$

заменяется на

$$[(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}\mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_2}.$$

Для остальных сумм мы представляем [16] произведение скалярных величин в (4.81) их прямым матричным произведением [7], т. е. мы полагаем

$$\langle\, \rangle = \langle (\mathbf{m}_{i_1} \cdot \mathbf{m}_{j_1}) (\mathbf{m}_{i_2} \cdot \mathbf{m}_{j_2}) \rangle =$$
$$= \langle (\mathbf{m}_{i_1}^T \mathbf{T}_{i_1} \ldots \mathbf{T}_{j_1-1} \mathbf{m}_{j_1}) \otimes (\mathbf{m}_{i_2}^T \mathbf{T}_{i_2} \ldots \mathbf{T}_{j_2-1} \mathbf{m}_{j_2}) \rangle. \quad (4.85)$$

Целью этой процедуры является перестановка множителей в желаемом порядке. Воспользовавшись условиями $i_1 = i_2$ и $j_1 = j_2$ для членов $\sum^{\mathrm{V}}$, согласно теореме о прямых произведениях, имеем

$$\langle\, \rangle^{\mathrm{V}} = \langle (\mathbf{m}_i^T \otimes \mathbf{m}_i^T)(\mathbf{T}_i \otimes \mathbf{T}_i) \ldots (\mathbf{T}_{j-1} \otimes \mathbf{T}_{j-1})(\mathbf{m}_j \otimes \mathbf{m}_j) \rangle. \quad (4.86)$$

Непосредственное применение выражения (4.16) к векторам девятого порядка (т. е. к $\mathbf{m}_i^T \otimes \mathbf{m}_i^T$ и $\mathbf{m}_j \otimes \mathbf{m}_j$) с заменой $\mathbf{T}$ на $\mathbf{T} \otimes \mathbf{T}$ дает

$$\langle\, \rangle^{\mathrm{V}} = Z^{-1} \mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \|]_i \times$$
$$\times [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9) \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \|]_{i+1}^{(j-i-1)} (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m} \otimes \mathbf{m})_j \mathbf{U}_{j+1}^{(n-j-1)} \mathbf{J}, \quad (4.87)$$

где $\| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \|_i$ определяется по аналогии с выражением (4.6), как псевдодиагональная матрица, «элементами» которой являются матрицы $\mathbf{T}_i \otimes \mathbf{T}_i$, для различных поворотных изомеров связи i.

Члены в шестой сумме выражения (4.81) с помощью теоремы о прямых произведениях, примененной к выражению в правой

части (4.85), можно представить в таком виде, что преобразования, относящиеся к одному и тому же индексу, будут расположены рядом. В результате получим

$$(\mathbf{m}_{i_1}^T \otimes \mathbf{m}_{i_2}^T)(\mathbf{T}_{i_1} \otimes \mathbf{E}_3) \ldots (\mathbf{T}_{i_2-1} \otimes \mathbf{E}_3)(\mathbf{T}_{i_2} \otimes \mathbf{T}_{i_2}) \ldots$$
$$\ldots (\mathbf{T}_{j_2-1} \otimes \mathbf{T}_{j_2-1})(\mathbf{T}_{j_2} \otimes \mathbf{E}_3) \ldots (\mathbf{T}_{j_1-1} \otimes \mathbf{E}_3)(\mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}).$$

Произведение матриц преобразования в этом выражении можно усреднить тем же методом, с помощью которого были получены выражения (4.10) и (4.14). Матрицы $\mathbf{T} \otimes \mathbf{E}_3$ и $\mathbf{T} \otimes \mathbf{T}$ должны быть приведены к псевдодиагональному виду

$$\| \mathbf{T} \otimes \mathbf{E}_3 \| = \| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3 \quad \text{и} \quad \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \|.$$

Эти матрицы затем умножением слева объединяются с расширенной матрицей статистических весов $\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9$. Результат [ср. с выражением (4.14)] для величины, которую требуется усреднять в этом случае, имеет вид

$$\langle \rangle^{\mathrm{VI}} = Z^{-1} (\mathbf{m}_{i_1}^T \otimes \mathbf{m}_{i_2}^T) [(\mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i_1-1)}) \otimes \mathbf{E}_9] \times$$
$$\times [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9)(\| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3)]_{i_1}^{(i_2-i_1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9) \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \|]_{i_2}^{(j_2-i_2)} \times$$
$$\times [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9)(\| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3)]_{j_2}^{(j_1-j_2)} [(\mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_9] (\mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}). \quad (4.88)$$

Произведя перераспределение сомножителей для связи j_2 и последующих связей, мы видим, что так как $\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9 = \mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{E}_3$, то

$$(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9)(\| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3) = [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|] \otimes \mathbf{E}_3.$$

Перераспределение, соответствующее первому из выражений (4.15), дает

$$(\mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J} \otimes \mathbf{E}_9)(\mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}) = (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}) \mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J}.$$

Воспользовавшись этими тождествами и дальнейшими перераспределениями, мы получаем

$$[(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9)(\| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3)]_{j_2}^{(j_1-j_2)} [(\mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J}) \otimes \mathbf{E}_9] (\mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}) =$$
$$= \{[(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{j_2}^{(j_1-j_2)} \otimes \mathbf{E}_3\} (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_{j_1} \otimes \mathbf{m}_{j_2}) \mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J} =$$
$$= (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{m}_{j_2}) [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{j_2}^{(j_1-j_2)} (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{m}_{j_1}) \mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)} \mathbf{J} =$$
$$= [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{m}) \| \mathbf{T} \|]_{j_2} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{j_2+1}^{(j_1-j_2-1)} (\mathbf{U} \otimes \mathbf{m})_{j_1} \mathbf{U}_{j_1+1}^{(n-j_1-1)} \mathbf{J}. \quad (4.89)$$

Произведение множителей, предшествующих центральному в выражении (4.88), допускает аналогичное преобразование и в результате дает

$$(\mathbf{m}_{i_1}^T \otimes \mathbf{m}_{i_2}^T) [(\mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i_1-1)}) \otimes \mathbf{E}_9] [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9)(\| \mathbf{T} \| \otimes \mathbf{E}_3)]_{i_1}^{(i_2-i_1)} =$$
$$= \mathbf{J}^* \mathbf{U}_1^{(i_1-1)} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{m}^T) \| \mathbf{T} \|]_{i_1} [(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3) \| \mathbf{T} \|]_{i_1+1}^{(i_2-i_1-1)} (\mathbf{E}_\nu \otimes \mathbf{E}_3 \otimes \mathbf{m}_{i_2}^T) \quad (4.90).$$

Подстановка выражений (4.89) и (4.90) в выражение (4.88) для $j_2 > j_1$ дает [7]

$$\begin{aligned}\langle\ \rangle^{\mathrm{VI}} = {} & Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i_1-1)}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{i_1}\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{i_1+1}^{(i_2-i_1-1)}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}^T)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|]_{i_2}\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|]_{i_2+1}^{(j_2-i_2-1)}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m})\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{j_2}\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{j_2+1}^{(j_1-j_2-1)}(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m})_{j_1}\mathbf{U}_{j_1+1}^{(n-j_1-1)}\mathbf{J}.\end{aligned}\tag{4.91}$$

Как легко проверить, для $j_2 = j_1$ множителем с этим индексом является $[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}\otimes\mathbf{m})]_{j_1}$.

Этот длинный результат может быть выведен полуинтуитивно следующим образом. Преобразуем выражение (4.85) к виду

$$\begin{aligned}\langle\ \rangle^{\mathrm{VI}} = {} & \langle \mathbf{m}_{i_1}^T\mathbf{T}_{i_1}\ldots\mathbf{T}_{i_2-1}(\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}_{i_2}^T)(\mathbf{T}_{i_2}\otimes\mathbf{T}_{i_2})\ldots\\ & \ldots(\mathbf{T}_{j_2-1}\otimes\mathbf{T}_{j_2-1})(\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}_{j_2})\mathbf{T}_{j_2}\ldots\mathbf{T}_{j_1-1}\mathbf{m}_{j_1}\rangle.\end{aligned}\tag{4.92}$$

Затем, как это следует из выражения (4.16), введем множители статистических весов $\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i_1-1)}$ и $\mathbf{U}_{j_1}^{(n-j_1)}\mathbf{J}$, первый из которых предшествует связи i_1, а второй следует за связью j_1. Точно так же, как в выражении (4.16), заменим каждый множитель p, такой, как $\mathbf{m}^T$, $\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}$ и т. д. на $\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{p}$. Заменим каждое T на $(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|$, как в (4.16); аналогичным образом заменим каждое $\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}$ на $(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|$. Разделив на статистическую сумму Z и записав в кратком виде следующие друг за другом множители, имеющие один и тот же порядковый индекс [например, $(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_{i_1}^T)(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}_{i_1}\,\|$ равно $(\mathbf{U}_{i_1}\otimes\mathbf{m}_{i_1}^T)\,\|\,\mathbf{T}_{i_1}\,\|$], мы воспроизведем выражение (4.91).

Последний член в выражении (4.81) преобразованием выражения (4.85) может быть приведен к виду

$$\begin{aligned}\langle\ \rangle^{\mathrm{VII}} = {} & \langle \mathbf{m}_{i_1}^T\mathbf{T}_{i_1}\ldots\mathbf{T}_{i_2-1}(\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}_{i_2}^T)(\mathbf{T}_{i_2}\otimes\mathbf{T}_{i_2})\ldots\\ & \ldots(\mathbf{T}_{j_1-1}\otimes\mathbf{T}_{j_1-1})(\mathbf{m}_{j_1}\otimes\mathbf{E}_3)\mathbf{T}_{j_1}\ldots\mathbf{T}_{j_2-1}\mathbf{m}_{j_2}\rangle.\end{aligned}\tag{4.93}$$

Продолжая в соответствии со сформулированными выше правилами, мы приходим к результату

$$\begin{aligned}\langle\ \rangle^{\mathrm{VII}} = {} & Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i_1-1)}(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_{i_1}^T)[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{i_1}^{(i_2-i_1)}\times\\ & \times(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}_{i_2}^T)[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|]_{i_2}^{(j_1-i_2)}(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_{j_1}\otimes\mathbf{E}_3)\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{j_1}^{(j_2-j_1)}(\mathbf{E}_\nu\otimes\mathbf{m}_{j_2})\mathbf{U}_{j_2}^{(n-j_2)}\mathbf{J} =\\ & = Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i_1-1)}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{i_1}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{i_1+1}^{(i_2-i_1-1)}\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}^T)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|]_{i_2}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\,\|\,\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\,\|]_{i_2+1}^{(j_1-i_2-1)}\times\\ & \times[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{j_1}[(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]_{j_1+1}^{(j_2-j_1-1)}\times\\ & \times(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m})_{j_2}\mathbf{U}_{j_2+1}^{(n-j_2-1)}\mathbf{J}.\end{aligned}\tag{4.94}$$

$$
\mathscr{K}_i = \begin{bmatrix}
\mathbf{U} & m^2\mathbf{U} & 2(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\| & m^2(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\| & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & 0 & 0 & \left(\frac{m^4}{4}\right)\mathbf{U} \\
0 & \mathbf{U} & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\| & 0 & 0 & 0 & 0 & \left(\frac{m^2}{2}\right)\mathbf{U} \\
0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & \left(\frac{m^2}{2}\right)(\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & \mathbf{U}\otimes\mathbf{m} & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & [\mathbf{U}\otimes(\mathbf{m}\mathbf{m}^T)]\|\mathbf{T}\| & 0 & \left(\frac{m^2}{2}\right)(\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}) \\
0 & 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{U}\otimes\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{U} & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}^T)\|\mathbf{T}\| & 0 & \left(\frac{m^2}{2}\right)\mathbf{U} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m})\|\mathbf{T}\| & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{m}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & \mathbf{U}\otimes\mathbf{m}\otimes\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & 0 & \mathbf{U}\otimes\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_3)\|\mathbf{T}\| & \mathbf{U}\otimes\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{U}
\end{bmatrix}_i \tag{4.95}
$$

при $i_1 < i_2$. Модификация, необходимая для случая $i_1 = i_2$, очевидна. Строгое доказательство этого результата дано в работе [7].

После подстановки выражений (4.83), (4.84), (4.87), (4.91) и (4.94) в выражение (4.81) остается просуммировать различные члены в (4.81). Все эти операции можно выполнить одновременно с помощью матрицы (4.95).

Четвертый момент определяется выражением

$$\langle M^4 \rangle = 4Z^{-1}\mathscr{Y}^*\mathscr{K}_1^{(n)}\mathscr{Y}, \tag{4.96}$$

где $\mathscr{Y}^*$ и $\mathscr{Y}$ — строка и столбец, введенные в гл. 3 и приспособленные для операций совместно с матрицами $\mathscr{K}$, согласно их предшествующему применению для других целей. Как и в соответствующем выражении для второго момента [см. выражения (4.28) и (4.54)], начальная и конечная матрицы $\mathscr{K}_1$ и $\mathscr{K}_n$ сериального произведения должны быть выражены через $\mathrm{U}_1 = \mathrm{U}_n = \mathrm{E}_\nu$; нужны только первая строка матрицы $\mathscr{K}_1$ и последний псевдостолбец матрицы $\mathscr{K}_n$. Порядок $\mathscr{K}_i$ равен $25\nu \times 25\nu$. Вычисления легко выполняются с помощью электронной вычислительной машины [7] [1]). Эти выражения для оценки $\langle M^4 \rangle$ эквивалентны в смысле общности выражениям (4.28) и (4.54) для $\langle M^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle_0$ соответственно.

Если повороты связей независимы, то выражение для четвертого момента принимает более простой вид

$$\langle M^4 \rangle = 4\,[1 \quad 0 \; \ldots \; 0]\,\mathfrak{K}_1^{(n)} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \tag{4.97}$$

где $\mathfrak{K}$ — матрица (4.98) (см. стр. 143).

Выражения (4.97) и (4.98) аналогичны выражениям (4.59) и (4.60) для второго момента цепи с независимыми внутренними вращениями. Они могут быть выведены непосредственно путем преобразования выражений, входящих в различные суммы (4.81), с помощью выражения (4.85) и теоремы о прямых произведениях, так что множители с одинаковым порядковым индексом в каждом случае располагаются

---

[1]) Метод возведения матриц в квадрат применим к выражению (4.96) для цепей с регулярно повторяющейся структурой и может быть с пользой применен к очень длинным цепям. Возведение в квадрат должно проводиться, конечно, до умножения слева на $\mathscr{Y}^*$, превращающего произведение в строку. Можно также сначала выполнять умножение на $\mathscr{Y}^*$ с тем преимуществом, что при последующих умножениях левый множитель становится строкой, а не квадратной матрицей. Однако в этом случае умножения должны проводиться последовательно, и при этом утрачивается преимущество последовательных возведений в квадрат. Джерниган указывает, что в случае больших матриц, подобных $\mathscr{K}_i$ для последовательного умножения, начинающегося с $\mathscr{Y}^*$, требуется меньший объем вычислений для цепей до 1000 связей или повторяющихся единиц.

$$
\mathfrak{K}_i = \begin{bmatrix}
1 & m^2 & 2\mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & m^2\mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & 0 & (\mathbf{m}^T\otimes\mathbf{m}^T)\langle\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\rangle & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{m^4}{4} \\
0 & 1 & 0 & \mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{m^2}{2} \\
0 & 0 & \langle\mathbf{T}\rangle & \left(\frac{m^2}{2}\right)\langle\mathbf{T}\rangle & m & (\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m}^T)\langle\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\rangle & \mathbf{m}\mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{0} & \left(\frac{m^2}{2}\right)\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & \langle\mathbf{T}\rangle & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 1 & 0 & \mathbf{m}^T\langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{0} & \frac{m^2}{2} \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & \langle\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\rangle & (\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{m})\langle\mathbf{T}\rangle & (\mathbf{m}\otimes\mathbf{E}_3)\langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{m}\otimes\mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & \langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{0} & \mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & \mathbf{0} & \langle\mathbf{T}\rangle & \mathbf{m} \\
0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1
\end{bmatrix}_i \tag{4.98}
$$

рядом друг с другом, как в выражениях (4.86), (4.92) и (4.93). Предположение о независимости углов внутреннего вращения позволяет разбить среднее значение произведения на произведение отдельных средних $\langle \mathbf{T}_i \rangle$ и $\langle \mathbf{T}_i \otimes \mathbf{T}_i \rangle$. Сразу же получаются результаты, содержащиеся в выражениях (4.97) и (4.98). Очевидно соответствие между матрицей $\mathfrak{K}_i$ (4.98) и матрицей $\mathscr{K}_i$ (4.95).

Шестой момент $\langle M^6 \rangle$ был рассмотрен Джерниганом [17]. Необходимые в этом случае матрицы — порядка 231 $\times$ 231; они превышают обычные возможности счетных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Готлиб Ю. Я.*, ЖТФ, 29, 523 (1959); *Бирштейн Т. М.*, *Птицын О. Б.*, ЖТФ, 29, 1048 (1959); *Бирштейн Т. М.*, Высокомол. соед., 1, 798 (1959).
2. *Бирштейн Т. М.*, *Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, гл. 5.
3. *Hoeve C. A. J.*, Journ. Chem. Phys., 32, 888 (1960).
4. *Lifson S.*, Journ. Chem. Phys., 30, 964 (1959).
5. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 31, 1169 (1959).
6. *Flory P. J.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, 51, 1060 (1964).
7. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, Journ. Chem. Phys., 42, 3509 (1965).
8. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 45, 838 (1966).
9. *Porod G.*, Monatsh. Chem., 80, 251 (1949); *Kratky O.*, *Porod G.*, Rec. Trav. Chim., 68, 1106 (1949).
10. *Mark J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., 88, 4354 (1966); 89, 6829 (1967).
11. *Flory P. J.*, *Williams A. D.*, Journ. Polymer Sci., A-2, 5, 399 (1967).
12. *Williams A. D.*, *Flory P. J.*, Journ. Polymer Sci., A-2, 5, 417 (1967).
13. *Peller L.*, Journ. Chem. Phys., 43, 2355 (1965).
14. *Miller W. G.*, *Brant D. A.*, *Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., 23, 67 (1967).
15. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 38, 924 (1963).
16. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 40, 2818 (1964).
17. *Jernigan R. L.*, Ph. D. dissertation, Stanford University, 1967.

Глава 5

СИММЕТРИЧНЫЕ ЦЕПИ

Предыдущие главы были в основном посвящены рассмотрению конфигурационных характеристик цепных молекул и построению основ теории для количественного изучения их свойств. Здесь мы исследуем применимость изложенной в предыдущих главах теории к типичным цепным молекулам, структурные единицы которых не обладают центрами асимметрии. Не входящие в этот класс молекулы рассматриваются в двух последующих главах.

При проведении анализа предполагается воспользоваться данными о структуре молекулы. Поэтому необходимым условием его применения к данному ряду цепных гомологов являются сведения о длинах связей и валентных углах. Обычно данные такого рода известны с достаточной для этой цели точностью. Однако одних этих данных недостаточно. Для однозначного определения свойств цепной молекулы требуется, кроме того, адекватное понимание внутримолекулярной энергии как функции конформации. Конформационная энергия обычно зависит от потенциалов, связанных с различными углами внутреннего вращения или их комбинациями. Чтобы разумно выбрать поворотные изомеры в окрестности минимумов потенциальной энергии и, кроме того, оценить статистические веса выбранных изомеров, нужно хорошо знать эти потенциалы. Только в случае *н*-алканов независимо полученные данные удовлетворяют этому требованию. Известная с точностью до ± 100 *кал/моль* разность энергий *гош*- и *транс*-конформаций определяет приближенное значение важнейших параметров статистических весов для молекул этого гомологического ряда. В общем случае, однако, лучшее, что можно сделать, это наметить в общих чертах качественные характеристики конформационной энергии на основе данных о структуре, результатов, известных для аналогичных молекул, и приближенных оценок главных вкладов в энергию. Эти вклады включают собственные тормозящие потенциалы (стр. 67) различных связей, стерические взаимодействия и т. д. Обычно можно определить соответствующие поворотные изомеры; однако оценка их статистических весов дает обыкновенно лишь порядок величины. Таким образом,

вместо того чтобы априорно определять статистические веса, мы вынуждены вводить их как параметры, значения которых должны определяться экспериментально из $\langle r^2 \rangle_0$, дипольных моментов и т. д. и из температурных коэффициентов этих величин.

Исходя из соображений симметрии, можно уменьшить число параметров статистических весов. Приемлемая для них область значений может быть сужена, если прибегнуть к масштабным моделям и количественным оценкам нековалентных взаимодействий и других вкладов в молекулярную энергию. Можно установить сходство различных цепных молекул и воспользоваться им для того, чтобы найти связь между характеризующими их статистическими весами. Установленный таким образом характер внутреннего вращения сходных структур выходит за рамки простого эмпирического описания.

Мы рассмотрим сначала методы оценки энергии молекулы в зависимости от ее конформации, уделяя при этом особое внимание взаимодействиям между валентно не связанными атомами или группами. Хотя имеющиеся методы являются грубыми, они дают численные результаты, позволяющие лучше объяснить особенности этих *нековалентных взаимодействий*, чем рассмотрение моделей. Цепи нормальных алканов рассматриваются довольно подробно. Они служат для иллюстрации различных видов взаимодействий, встречающихся в большинстве других цепных молекул, представляющих интерес.

§ 1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ЭНЕРГИЙ [1]

Характер потенциала, определяющего внутреннее вращение вокруг единичной связи в многоатомной молекуле, кратко рассмотрен на стр. 63—69. Там указано, что, вообще говоря, связи sp^3 соответствует трехкратный *собственный* потенциал. Предполагается, что этот потенциал достаточно хорошо описывается простой функцией (3.1). Если связи содержат многоатомные заместители, такие, как $-CH_3$ или $-CH_2-$, то надо учитывать взаимодействия, включающие эти заместители. Такие взаимодействия включают *атомы*, отделенные друг от друга четырьмя или более промежуточными связями. Поэтому они напоминают *межмолекулярные* взаимодействия между соответствующими атомами и группами, входящими в разные молекулы. На потенциалы внутреннего вращения могут заметно влиять заместители, размеры которых порядка размеров упомянутых выше групп. Тем не менее полный потенциал, характеризующий вращение вокруг единичной связи, в общем случае не может быть целиком приписан нековалентным взаимодействиям между заместителями, присоединенными к соответственным атомам связи. Как указывалось на стр. 66, зависимости потенциалов внутреннего вращения простых молекул от размеров атомных заместителей и от расстояния между ними достаточно убедительно показы-

вают необоснованность любой интерпретации, исходящей из этого предположения. Более справедливым является представление, согласно которому полный потенциал внутреннего вращения состоит из собственного потенциала связи и из энергии взаимодействия валентно не связанных заместителей. Несомненно, что разделение вкладов является наивным и чересчур упрощенным. Так называемый собственный потенциал, очевидно, должен зависеть от атомов, непосредственно присоединенных к связи. Однако если в целом ряде веществ, содержащих эту связь, большинство заместителей являются атомами водорода, то постулирование одного и того же собственного тормозящего потенциала во всех случаях можно считать разумным приближением. Применение изложенной схемы демонстрирует ее справедливость, а также показывает ее границы. Интересно отметить, что в этане полный потенциал внутреннего вращения в основном определяется собственным потенциалом связи С — С (см. ниже).

Отталкивания между валентно не связанными атомными парами обычно описываются [1—3] выражениями вида a'_{kl}/r^m_{kl} или $a_{kl}\exp(-br_{kl})$, где k, l — индексы атомов, r_{kl} — расстояние между ними, a'_{kl} и a_{kl} — постоянные, характеризующие пары атомов, m и b — параметры, которые с достаточной степенью точности можно считать одинаковыми для всех пар. Так, в первом выражении часто полагают $m = 12$. Во втором выражении для таких атомов, как Н, С, О и N, b принимает значение от $4\cdot10^{-8}$ до $5\cdot10^{-8}$ $см^{-1}$ [4] (см. ниже). В обоих случаях остается указать только один параметр для характеристики данной пары атомов. Экспоненциальная функция от r_{kl} несколько лучше описывает межмолекулярную энергию отталкивания между парой атомов [2].

Вклады во внутримолекулярную энергию от лондоновских дисперсионных взаимодействий (притяжений) между валентно не связанными атомами сравнительно малы, и их сумма в меньшей мере зависит от конформации вследствие большего радиуса действия этих сил. Обычная зависимость этих взаимодействий от расстояния, пропорциональная расстоянию в минус шестой степени, дает члены c_{kl}/r^6_{kl}, где c_{kl} — константа для определенной атомной пары.

Объединяя эти вклады, для внутримолекулярной энергии конфигурации, определенной набором углов внутренней энергии φ, получаем [1, 4—6]

$$E_{\{\varphi\}} = \sum_i \frac{E_i^0}{2}(1-\cos 3\varphi_i) + \sum_{k,\,l}\left[a_{kl}\exp(-br_{kl}) - \frac{c_{kl}}{r^6_{kl}}\right]. \qquad (5.1)$$

Первая сумма включает все связи, вокруг которых происходит вращение; во вторую сумму входят все атомные пары k, l, расстояние между которыми r_{kl} зависит от одного или более углов φ_i. Члены второй суммы, так же как и члены первой суммы, определяются набором углов внутреннего вращения $\{\varphi\}$. Эти углы внутреннего

вращения включают все независимые переменные, так как длины связей и валентные углы постоянны.

Для наших целей постоянные c имеют меньшее значение. Они могут быть вычислены из атомных поляризуемостей, как это сделал Кетелаар [7] с помощью соотношения Слетера — Кирквуда [8]. Остается найти лишь параметры a. Они могут быть выбраны так, чтобы минимизировать энергию взаимодействия для пары атомов k, l, записанную в виде парного потенциала

$$E_{kl} = a_{kl} \exp(-br_{kl}) - \frac{c}{r_{kl}^6} \qquad (5.2)$$

на расстоянии r_{kl}^*, соответствующем сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов. Конечно, имеется некоторая свобода в выборе этих радиусов. При другом способе можно находить параметры a, исходя из известных конформационных энергий молекул. Таким образом, их значения могут быть подобраны так, чтобы воспроизвести известные барьеры внутреннего вращения в простых молекулах или разность энергий различных конформаций, например энергию *гош*-конформации по сравнению с *транс*-конформацией, если эта разность энергий известна.

Приведенные функции неточны, и метод оценки необходимых параметров является в основном эмпирическим. Отсюда следует, что расчеты, проведенные таким способом, могут иметь значение только для класса структур, включающего соединения, для которых были получены эмпирические данные. Однако такие расчеты могут быть полезны для перехода от экспериментальных результатов, относящихся к немногим сравнительно простым соединениям, к их цепным аналогам [1]).

§ 2. КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ *н*-АЛКАНОВ

Расчеты, выполненные для нормальных предельных углеводородов, иллюстрируют применение описанных выше методов.

Прежде всего необходимо рассмотреть геометрические параметры для этих молекул. Длины связей C — C и C — H равны соответственно 1,53 и 1,10 Å [9]. Валентный угол углерод — углерод, т. е. ∠ CCC, равен 112°, согласно данным, полученным методом рентгеноструктурного анализа кристаллических *н*-алканов [9, 10], методом электронной дифракции на газообразных *н*-алканах от пропана до гептана [11] и из микроволнового спектра пропана [12]. Другие валентные углы, а именно ∠ CCH и ∠ HCH, для простоты можно считать в простых алканах равными друг другу, что приводит к пренебрежимо малой погрешности. Таким образом, этим углам приписывается значение 109,0°.

[1]) Более полное обсуждение методов оценки конформационных энергий дано в работе [1].

Был проведен ряд расчетов конформационных энергий цепей *н*-алканов; при этом вычислялись различные вклады в полную энергию, согласно выражению (5.1) [6, 13—15]. Главные различия разных работ заключаются в выбранных высотах барьеров внутреннего вращения E^0 и в форме выражений для членов отталкивания. Абэ и др. [14] выбрали параметры, соответствующие наблюдаемым барьерам внутреннего вращения в этане (приблизительно 3000 *кал/моль*) и энергии *гош*-конформации относительно *транс*-формы в жидких *н*-алканах (500 ± 100 *кал/моль*, см. стр. 69). Поэтому они вынуждены были принять сравнительно большое значение 2800 *кал/моль* для E^0, и, таким образом, на долю вкладов в суммарную величину барьера нековалентных взаимодействий между водородами разных метильных групп пришлось лишь около 200 *кал/моль*. Конечно, этот небольшой вклад представляет собой разность между отталкиваниями и притяжениями этих атомов, находящихся в скрещенной и заторможенной конформациях.

Скотт и Шерага [4] коррелировали параметр b, от которого зависит крутизна отталкивания валентно не связанных атомных пар, с атомным номером. Для таких атомов, как водород и углерод, типичны значения 4—5 Å^{-1}. Выбор точного значения не оказывает существенного влияния [14], если следовать процедуре, изложенной в предыдущем параграфе. Влияние изменений b в этих пределах компенсируется на следующем шаге при выборе значений a_{kl}, воспроизводящих наблюдаемую разность энергий *гош*- и *транс*-конформаций, обеспечивающих положение минимума энергии взаимодействия между каждой парой валентно не связанных атомов на расстоянии, приблизительно согласующемся с принятыми ван-дер-ваальсовыми радиусами.

Полагая, что $b = 4{,}55$ Å^{-1} для разных атомных пар, Абэ и др. [14] нашли, что a_{kl} равно $10{,}0 \cdot 10^3$, $86 \cdot 10^3$ и $909 \cdot 10^3$ *ккал/моль* для H ... H, C ... H и C ... C соответственно. При этих значениях параметров a минимум находится на межатомных расстояниях 2,6, 3,1 и 3,6 Å, что соответствует ван-дер-ваальсовым радиусам 1,3 Å для водорода и 1,8 Å для углерода. Энергии барьеров внутреннего вращения полагались равными разности конформационных энергий $E_{\{\varphi\}}$ для $\varphi = 60°$ и $\varphi = 0°$ для рассматриваемой связи. (Повороты вокруг других связей не оказывают заметного влияния на эту разность энергий в рассматриваемых молекулах.) Полученные таким образом значения приведены во втором столбце в табл. 6, где они сравниваются с экспериментальными данными, указанными в последнем столбце. Расчеты хорошо воспроизводят зависимость от структуры, наблюдаемую на опыте. Разность энергий *гош*- и *транс*-конформаций *н*-бутана, вычисленная с помощью выражения (5.1) и с теми же параметрами, равна 530 *кал/моль* (см. ниже).

Таблица 6

Потенциальные барьеры внутреннего вращения для простых алканов [14] (высота барьеров в *ккал/моль*)

Углеводород	Вычисленное значение	Измеренное значение
CH_3-CH_3	3,0	2,9 [101] **; 3,0 [102] ***
$CH_3-CH_2CH_3$	3,4 (∠ CCC = 112°)	3,4 [101] **
$CH_3-CH(CH_3)_2$	3,7 (∠ CCC = 111°) [100]	3,6 [101] **; 3,9 [103] ****
$CH_3-C(CH_3)_3$	4,3 (∠ CCC = 109,5°)	4,3 [101] **
$CH_3CH_2-CH_2CH_3$*	3,6 (∠ CCC = 112°)	3,3 [104] **; 3,6 [105] **

* Приведенные значения относятся к низшим барьерам, расположенным симметрично относительно *транс* (см. фиг. 12 и 5).

** Получено из термодинамических данных.

*** По данным инфракрасной спектроскопии.

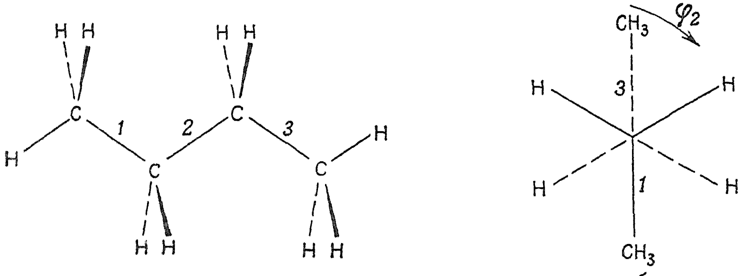
**** По данным микроволновой спектроскопии.

Ван-дер-ваальсовы радиусы, принятые в этих расчетах (см. выше), приблизительно на 0,1 Å больше, чем значения, выведенные, например, Бонди [16] из равновесных межмолекулярных расстояний в кристаллах. Брант и др. [17] объяснили причину этого расхождения. Настоящие расчеты относятся к гипотетической паре атомов, выделенной из соответствующих молекул и поэтому не подвергающейся влиянию взаимодействий между другими атомными парами. Притяжения проявляются на большем расстоянии, чем отталкивания. Взаимодействия, имеющие место между различными атомами двух близко расположенных молекул в кристалле, должны слегка уменьшать равновесное расстояние между парой внешних атомов молекул, которые являются ближайшими соседями. Следовательно, расстояние, наблюдаемое для такой пары, меньше расстояния, которое существовало бы между ними в отсутствие взаимодействий, включающих другие атомы двух близко расположенных многоатомных молекул. Обычно пренебрегают этим различием между значениями ван-дер-ваальсовых радиусов, полученными обычными методами, и значениями, которые должны наблюдаться для пары атомов в отсутствие влияния всех других взаимодействий. Именно это различие заставляет применять для нашей цели несколько большие радиусы.

Конформация *н*-бутана, простейшего представляющего интерес *н*-алкана, описывается тремя углами внутреннего вращения (фиг. 12). На фиг. 13 показаны конформационные энергии, вычисленные для этой молекулы [14] в окрестности *транс*- и *гош*-минимумов для связи 2. Вычисления проводились, согласно выражению (5.1) с учетом трехкратного тормозящего потенциала. Ввиду того что конечные связи 1 и 3 эквивалентны, размерность энергетической поверхности

была уменьшена введением условия $\varphi_1 = \varphi_3$ без потери существенной информации.

Сильные отталкивания, характерные для *цис*-конформации (см. фиг. 12 и 5), начинают проявляться в *гош*-конформации, отстоящей приблизительно на 60° от *цис*-конформации. Следовательно, как показали Борисова и Волькенштейн [5], *гош*-минимум может быть смещен на несколько градусов к углу $|\varphi_g|$, несколько меньшему 120°. Согласно результатам расчетов, приведенным на фиг. 13, $\varphi_g = \pm 112{,}5°$. Этот результат не может претендовать на высокую



а *б*

Ф и г. 12. *Транс*-конформация *н*-бутана,

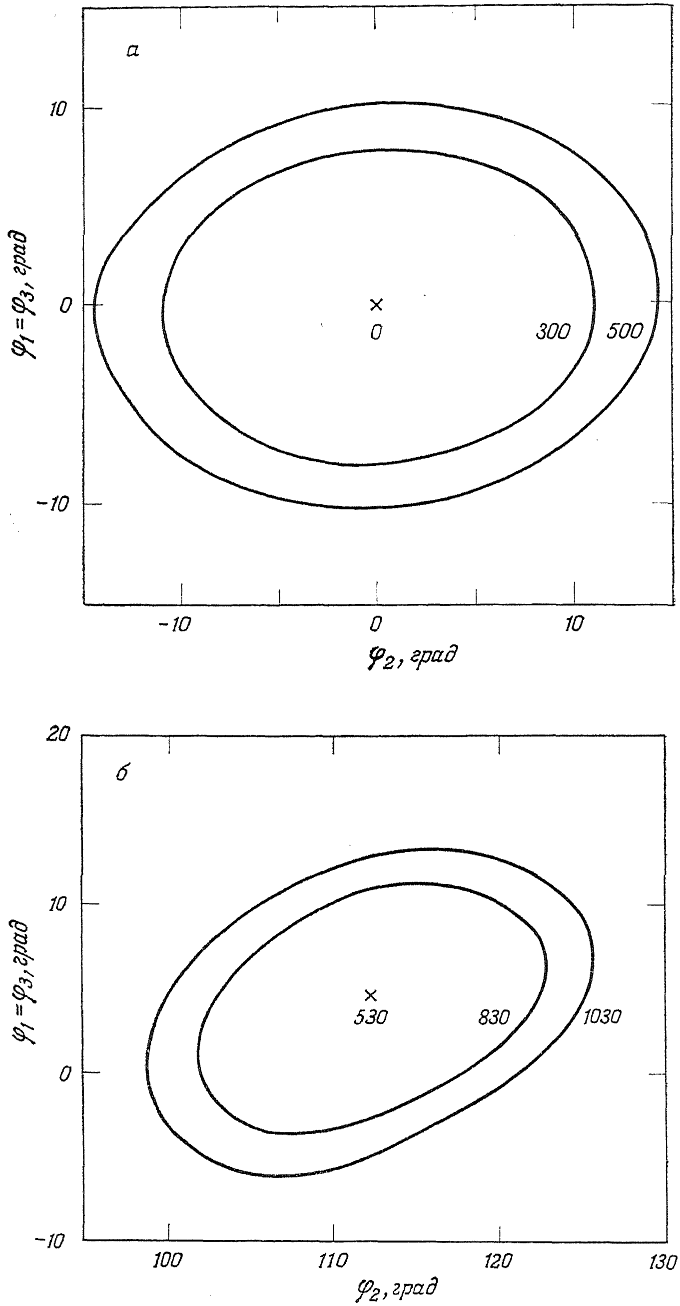
а — проекция, в которой атомы углерода находятся в плоскости фигуры; *б* — вид вдоль связи 2 C — C; φ_2 указывает направление положительного вращения вокруг этой связи.

степень точности, он лишь свидетельствует о сдвиге минимума в интервале 5—10°. Этот вывод находит свое частичное подтверждение в данных по электронной дифракции на газообразном *н*-бутане [18, 19]. Расчеты, проведенные Скоттом и Шерагой [15] с помощью потенциалов «6—12» Леннард-Джонса для нековалентных взаимодействий, приводят к аналогичным результатам.

Второй важной особенностью является сходство *транс*- и *гош*-минимумов по ширине потенциальных ям (см. фиг. 13). Последняя из них смещена на несколько градусов от $\varphi_1 = \varphi_3 = 0$, и направление ее наибольшей ширины отклонено от оси φ_2. Кривизна энергетической ямы в направлении φ_2 почти одинакова для обоих минимумов, однако *гош*-минимум несколько уже в направлении оси $\varphi_1 = \varphi_3$. Это второстепенное различие достаточно незначительно для того, чтобы им можно было пренебречь. Поскольку из изложенного следует, что предэкспоненциальные множители у статистических весов равны единице, вполне оправдано считать, что отношение статистических весов равно больцмановскому фактору, содержащему разность энергий.

Указанное незначительное смещение углов $\varphi_1 = \varphi_3$ от 0 к $\sim 4°$, когда φ_2 соответствует *гош*-форме [1]), означает, что точное положение

[1]) Скотт и Шерага [15] получили большее смещение, равное 11—12°.

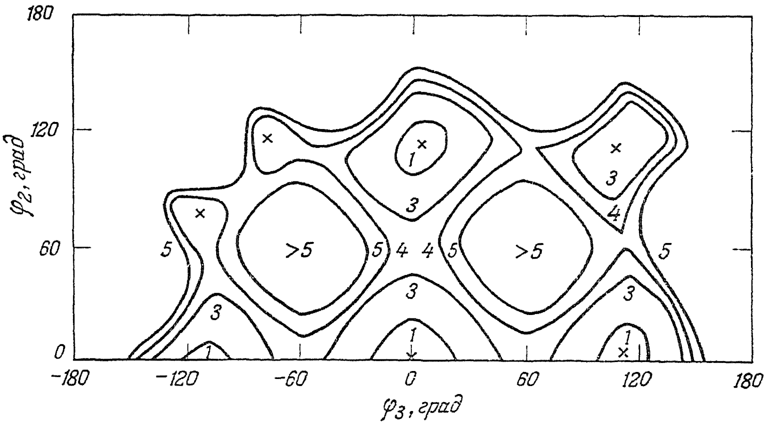


Фиг. 13. Конформационная энергия *н*-бутана вблизи *транс*-(*а*) и *гош*-(*б*)минимумов.

Контуры энергии вычислены Абэ и др. [14], применявшими выражение (5.1), как это описано в тексте. Положения минимумов указаны знаком ×. Энергии выражены в калориях на 1 *моль* относительно *транс*-минимума.

транс-состояния в более длинной цепи возмущено, если ближайший сосед находится в *гош*-форме. Этот эффект мал и им можно пренебречь.

На фиг. 14 приведены энергетические контуры для *н*-пентана, построенные через интервалы в 1 *ккал/моль* вплоть до энергии, превышающей энергию конформации *tt* ($\varphi_2 = \varphi_3 = 0$) на 5 *ккал/моль*. Вычисления были выполнены [14] с помощью выражения (5.1) с применением тех же параметров, которые выбирались для *н*-бутана в расчете, результаты которого показаны на фиг. 13. Исходя из целей



Фиг. 14. Энергетическая карта, вычисленная [14] для внутренних вращений в *н*-пентане с $\varphi_1 = \varphi_4 = 0$.

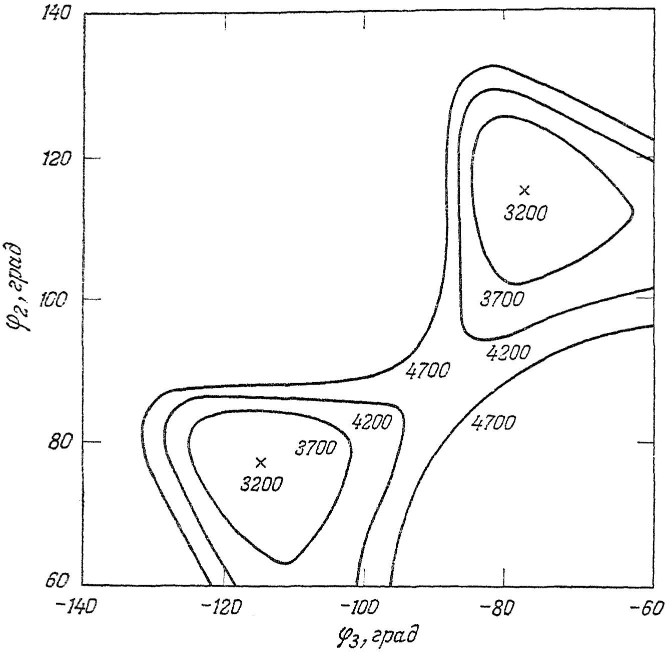
Контуры показаны через интервалы в 1 *ккал/моль*. Минимумы отмечены знаком ×.

этой диаграммы, конечные углы поворотов полагались фиксированными при $\varphi_1 = \varphi_4 = 0$, т. е. конечные метиловые группы фиксировались в скрещенных конформациях. Часть энергетической поверхности для $\varphi_2 < 0$ получается инверсией относительно начала отсчета в плоскости φ_2, φ_3.

Минимумы $tg^{\pm}$ и $g^{\pm}t$ эквивалентны минимумам для *н*-бутана. Минимумы g^+g^+ и g^-g^- (они не показаны) находятся в области $\varphi_2 = \varphi_3 = \pm 110°$. Таким образом, *гош*-минимумы для двух соседних связей в *гош*-конформациях одного знака взаимно смещены на несколько градусов от тех значений (приблизительно 112,5°), которые соответствовали бы каждой из связей, если бы оба ее соседа были в *транс*-форме. *Транс*-минимумы для соседних связей 1 и 4 также возмущены на несколько градусов. Эти эффекты, обусловленные слабыми взаимодействиями между парами атомов Н, находящихся при углеродах, удаленных друг от друга на две связи (см. Абэ и др. [14]), малы. Более существенно отметить, что вычисленная энергия 1180 *кал/моль* для пары g^+g^+ близка к удвоенной энергии

одной *гош*-связи. Следовательно, в хорошем приближении энергии соседних связей в *гош*-состоянии одного знака могут считаться аддитивными. Ширина *гош*-ямы также мало зависит от соседей.

Вместо единственного минимума g^+g^- на фиг. 14 имеются два неглубоких минимума, расположенных по обе стороны минимума,



Фиг. 15. Энергетическая карта для *н*-пентана [14] в окрестности g^+g^--конформации, приведенная в большем масштабе, чем на фиг. 14.

Энергии контуров и минимумы (×) в калориях на 1 *моль* относительно *tt*-конформации.

ожидаемого для состояния g^+g^-. Хотя они и характеризуются сравнительно высокой энергией, тем не менее они значительно ниже невозмущенной конформации g^+g^- при 120 и —120°. Эти минимумы подробно показаны на фиг. 15. Они расположены при $\varphi_2 = 115°$, $\varphi_3 = -77°$ и при $\varphi_2 = 77°$, $\varphi_3 = -115°$; соответствующая пара, относящаяся к g^-g^+, находится на той половине схемы, которая не показана на фиг. 14. Сходные минимумы были найдены Скоттом и Шерагой [15]. Анализ моделей подтверждает достоверность их существования. Коротко говоря, значительное стерическое перекрытие пар $g^{\mp}g^{\pm}$ может быть ослаблено уменьшением $|\varphi_{i-1}|$ и (или) $|\varphi_i|$. Более эффективным в этом отношении является, однако, уменьшение одного из углов, чем одновременное уменьшение обоих. При применении молекулярных моделей для рассмотрения конформацион-

ной энергии необходимо, конечно, учитывать собственные тормозящие потенциалы связей, повернутых таким образом.

Вычисленная энергия этих минимумов равна 3200 *кал/моль* относительно состояния tt ($\varphi_2 = \varphi_3 = 0$), или примерно на 2000 *кал/моль* больше, чем g^+g^+. Такая величина энергии достаточна для значительного уменьшения заселенности пар связей $g^{\pm}g^{\mp}$, но не до такой степени, чтобы ими можно было пренебречь. Это становится очевидным в следующих параграфах. Вычисленная энергия в лучшем случае является лишь грубой оценкой. В частности, в расчетах пренебрегалось возможностью уменьшения энергии отталкивания вследствие ослабления требования постоянства валентных углов θ. В конформациях со значительным стерическим перекрытием это не оправдано.

Хотя значения энергий, вычисленные для различных минимумов, показанных на фиг. 14, являются приближенными, общие свойства поверхности энергии воспроизводятся, несомненно, правильно.

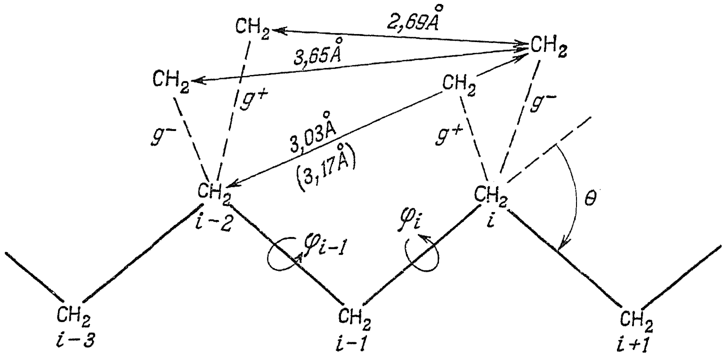
§ 3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ВЕСА ДЛЯ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ

Как было показано в гл. 3, взаимозависимость внутренних вращений связей в реальных цепях, представляющих наибольший интерес, ограничивается в хорошем приближении ближайшими соседями. Отсюда следует, что конформационные энергии для *н*-пентана, обладающего двумя внутренними связями С — С, могут быть приписаны *н*-алкановым молекулам любой длины. Приведенные выше результаты служат основой для определения статистических весов полиметиленовых (ПМ) цепей.

Из поверхности энергии, показанной на фиг. 14, следует схема пяти состояний ($\nu = 5$) с поворотными изомерами, соответствующими углам $\varphi_i \approx 0{,}77$, 115, —115, —77°. Они могут быть названы t, g^{*+}, g^+, g^-, g^{*-}, причем комбинации $g^{\pm}g^{\mp}$ запрещены вследствие их большой энергии. Вычисленное [14] по такой схеме характеристическое отношение $(\langle r^2 \rangle/nl^2)_\infty$ незначительно отличается от отношений, полученных по схеме трех состояний, в которой состояния g^{*+} и g^{*-} отсутствуют, а состоянию $g^{\pm}g^{\mp}$ соответствует энергия, близкая к вычисленной для $g^{*\pm}g^{\mp}$ и $g^{\pm}g^{*\mp}$. Легко понять причины этой приближенной эквивалентности результатов двух способов расчета. Четыре минимума с высокой энергией в схеме пяти состояний заменяются всего лишь двумя минимумами в схеме трех состояний. С другой стороны, в каждом из состояний $g^{*\pm}$ одна связь не столь резко отличается от *транс*-конформации и поэтому менее эффективна в смысле уменьшения размеров цепи. Таким образом, меньшее число минимумов в трехкратной схеме компенсируется бо́льшим влиянием на конформацию каждого из них. Очень существенным является то обстоятельство, что эти состояния осуществля-

ются настолько редко, что становится возможным включить их в грубое приближение. Последующее рассмотрение ограничивается трехкратной схемой, которая широко применяется к другим цепям.

Рассмотрев подробно конформационную энергию *н*-пентана с учетом взаимодействий всех атомных пар в молекуле (за исключением упрощений, имеющих тривиальный характер; см. Абэ и др. [14]), мы можем теперь обратиться к упрощенному описанию цепи, представленному на фиг. 16. Принятая здесь схема оказывается особенно



Фиг. 16. Участок полиметиленовой цепи в плоской *транс*-конформации (сплошные линии).

Положения i — 2-й и $i+1$-й связей C — C для *гош*-состояний относительно связей $i-1$ и i соответственно показаны штриховыми линиями. Приведенные расстояния между группами вычислены для $l_{C-C} = 1{,}53$ Å, $\theta = 68°$ и $\varphi_g = \pm 120°$; значение в скобках соответствует $\varphi_g = 112{,}5°$.

полезной для молекул, рассматриваемых в дальнейшем. Цепь представляется в виде линейной последовательности связанных групп, причем свойства отдельных атомов не учитываются. Рассматриваются взаимодействия между группами, в данном случае между метиленовыми группами CH_2, а не между составляющими их атомами.

На фиг. 16 плоской форме цепи соответствуют сплошные линии. Связи, выведенные из плоскости *гош*-поворотами вокруг промежуточных скелетных связей, показаны штриховыми линиями, причем более длинные штриховые линии соответствуют связям, находящимся над плоскостью фигуры, а более короткие — связям, расположенным под плоскостью. Две скелетные связи, вокруг которых совершаются повороты, считаются лежащими в плоскости. Расстояния между группами, измеряемые от углерода к углероду, приведены на фиг. 16 для некоторых пар CH_2 в неплоских конформациях главной цепи. Эти расстояния вычислены при $\theta = 68°$ и $\varphi_g = \pm 120°$. Значение в скобках вычислено для $\varphi_g = \pm 112{,}5°$. В этом случае был выбран больший угол внутреннего вращения, чтобы успешнее провести сравнение с другими цепями, рассматриваемыми в последующих параграфах.

Расстояние между двумя группами CH_2, разделенными тремя скелетными связями, зависит от одного угла внутреннего вращения φ. Взаимодействия между двумя группами, расположенными в последовательности таким образом, мы назовем взаимодействиями *через три связи* или, следуя Бирштейн и Птицыну [1], взаимодействиями *первого порядка*. Расстояния между группами, разделенными четырьмя скелетными связями, зависят от двух углов внутреннего вращения. Взаимодействия между такими парами называются взаимодействиями *через четыре связи*, или взаимодействиями *второго порядка*; они включают пары $g^{\pm}g^{\mp}$, подавление которых играет важную роль в различных цепных молекулах.

Рассмотрим показанное на фиг. 16 взаимодействие первого порядка, связанное с поворотом вокруг связи i. В *гош*-конформации $i+1$-я группа CH_2 находится в пределах области отталкивания $i-2$-й группы CH_2. Мы приписываем этой конформации статистический вес

$$\sigma = \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \qquad (5.3)$$

по отношению к весу *транс*-конформации, принимаемому равным единице [ср. выражение (3.3)]. На этом этапе анализа мы не учитываем взаимодействий более высоких порядков, которые в надлежащий момент будут скомбинированы с рассматриваемыми здесь эффектами первого порядка. Так, множитель σ должен быть включен в каждый элемент второго столбца (g^+) матрицы статистических весов $\mathbf{U}$ для связи i. Поскольку группы, входящие в полиметиленовую цепь, симметричны, точно такие же множители статистического веса σ должны соответствовать состояниям g^- и, следовательно, аналогичным образом должны быть включены в элементы третьего столбца (g^-) матрицы $\mathbf{U}$. Поэтому статистические веса, соответствующие взаимодействиям первого порядка, равны 1, σ, σ. Их удобно объединить в диагональную матрицу, которая может быть записана в простом виде

$$\mathbf{D} = \mathrm{diag}(1, \sigma, \sigma). \qquad (5.4)$$

Взаимодействия второго порядка между группами, разделенными четырьмя скелетными связями, зависят от двух углов внутреннего вращения и могут быть представлены в виде

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \psi & \omega \\ 1 & \omega & \psi \end{bmatrix}. \qquad (5.5)$$

Элементы первой строки и первого столбца равны единице, что автоматически следует из условия, введенного в гл. 3, согласно которому статистические веса отсчитываются от *транс*-конформации.

Это выражение применимо к любым симметричным цепям, для которых $\nu = 3$.

Матрица статистических весов $\mathbf{U}$, включающая взаимодействия как первого, так и второго порядков, является произведением

$$\mathbf{U} = \mathbf{VD} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma\psi \end{bmatrix}. \quad (5.6)$$

Это общее выражение для $\mathbf{U}$ в случае симметричной цепи с $\nu = 3$ было введено в гл. 3 [выражение (3.16)]. Рассмотренный метод находит дальнейшее применение при описании других цепей, в особенности асимметричных, которые исследуются в следующей главе.

Согласно расчетам, приведенным на фиг. 14, в цепи ПМ можно пренебречь взаимодействиями второго порядка в парах $g^{\pm}\ g^{\pm}$ одного и того же знака, т. е. энергия, вычисленная для такой пары, близка к сумме $2E_\sigma$ энергий взаимодействий первого порядка в этих парах. Отсюда следует, что $\psi \approx 1$. Тем не менее, как мы видели, $0 < \omega \ll 1$, т. е.

$$\omega = \exp\left(-\frac{E_\omega}{RT}\right), \quad (5.7)$$

где E_ω — разность между энергией пары $g^{\pm}\ g^{\mp}$ и $2E_\sigma$. Расчеты Абэ и др. [14] дают значение 3200 *кал/моль* для энергии пары связей $g^{\pm}g^{\mp}$. Следовательно,

$$E_\omega \approx 3200 - 2E_\sigma \approx 2200 \ \textit{кал/моль}.$$

Например, при 400° К, согласно этим расчетам, $\omega \approx 0{,}06$.

На основе анализа моделей, дополненного приведенными выше расчетами, мы полагаем

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \omega \\ 1 & \omega & 1 \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

и

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

для цепей ПМ. В приближении $\omega = 0$ этот результат сводится к выражению (3.15).

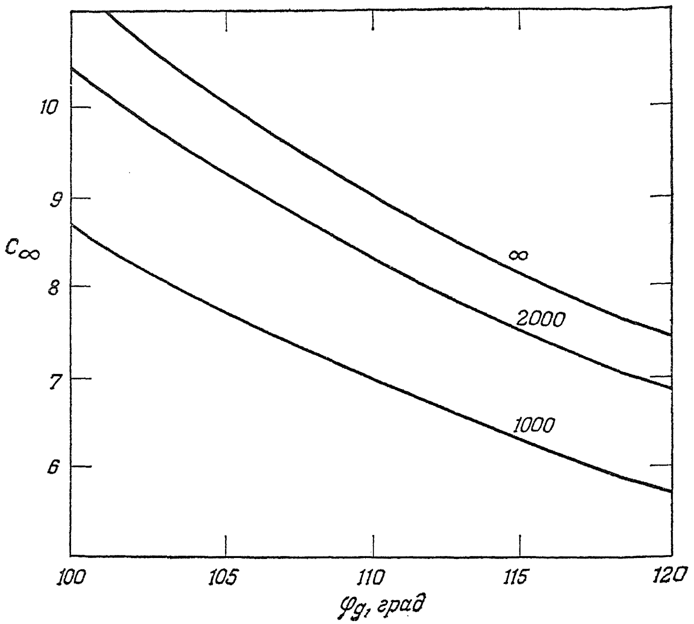
Отказ от детального исследования взаимодействий между атомами и рассмотрение вместо этого взаимодействий между группами описанным выше способом не означают дополнительных приближений. В самом деле, взаимодействия между двумя группами должны в некоторой степени зависеть от расположения составляющих их атомов. Взаимодействия группы $i + 1$ с группой $i - 2$ на фиг. 16,

например, зависят не только от угла φ_i, но также и от углов φ_{i-1} и φ_{i+1}, так как эти углы определяют положения атомов H в группах. Как показывают приведенные расчеты, этот эффект оказывается очень небольшим. Во всяком случае, условие, введенное в гл. 3, согласно которому все связи, следующие за рассматриваемой связью i, считаются находящимися в *транс*-состояниях, позволяет полностью учесть любое влияние, оказываемое поворотом вокруг связи $i+1$ на взаимодействия группы $i+1$ с группами, предшествующими ей в цепи. Если φ_{i+1} относится к состоянию, отличному от *транс*, то результирующее изменение взаимодействий первого порядка между группами $i-2$ и $i+1$, разделенными тремя скелетными связями, может быть включено в статистический вес для связи $i+1$. Таким образом, упрощенный анализ, проводимый на основе учета взаимодействий между группами, не означает, что усовершенствование расчета невозможно.

§ 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ

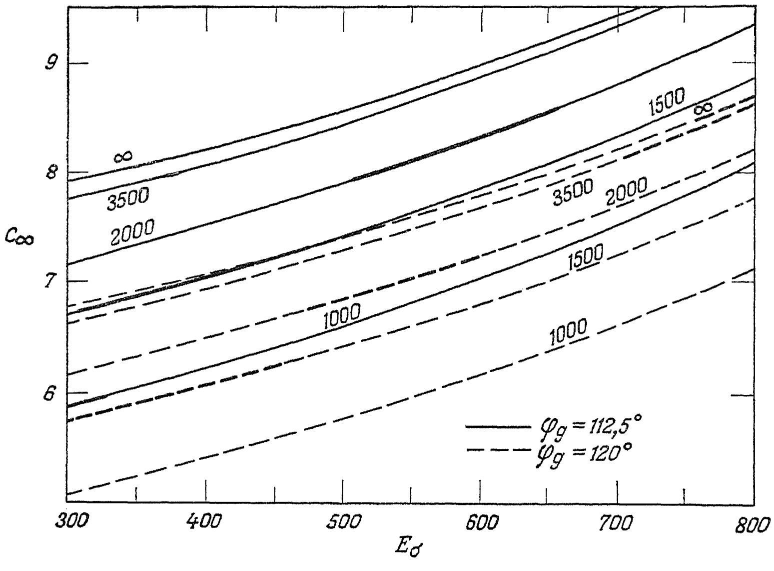
Характеристические отношения $C_\infty = (\langle r^2\rangle_0/nl^2)_\infty$, вычисленные для бесконечных цепей ПМ Абэ и др. [14], приведены на фиг. 17 и 18. Кривые показывают зависимость C_∞ от параметров φ_g, E_σ (или σ) и E_ω (или ω). Некоторые из расчетов [14] проводились, согласно выражению (4.28), с возведением матриц в квадрат для достижения достаточно больших ($>10^4$) значений n, чтобы обеспечить сходимость характеристического отношения. Другие расчеты были выполнены с помощью выражения (4.44), которое непосредственно дает асимптотическое значение характеристического отношения. Все расчеты относятся к температуре 140° С. Численные значения температурных коэффициентов, приведенные на фиг. 19, были определены для различных значений статистических весов σ и ω, заключенных в узких интервалах вблизи их значений для 140° С.

Кривые на фиг. 17 демонстрируют сильную зависимость характеристического отношения от φ_g. Эти кривые вычислялись для $E_\sigma = -RT\ln\sigma = 500$ *кал/моль* и для трех значений $E_\omega = -RT\ln\omega$, указанных на кривых. Для получения экспериментального значения отношения $6{,}7\pm0{,}3$ при 140° С (см. табл. 1) необходимо значение $E_\omega < 2000$ *кал/моль* для любого угла $\varphi_g < 120°$. Таким образом, для хорошего согласия с экспериментальными результатами необходимо $\omega > 0$, как это впервые отметил Хуве [20]. На фиг. 18 и 19 приведена зависимость характеристического отношения и его температурного коэффициента от E_σ. Штриховые линии соответствуют $\varphi_g = \pm 120°$, сплошные линии — более вероятному значению $\pm 112{,}5°$. На кривых указаны соответствующие значения E_ω. Жирные участки кривых на фиг. 18 выделяют интервалы E_σ, внутри которых $(d\ln\langle r^2\rangle_0/dT)\cdot10^3 = -1{,}1\pm0{,}1$, что согласуется



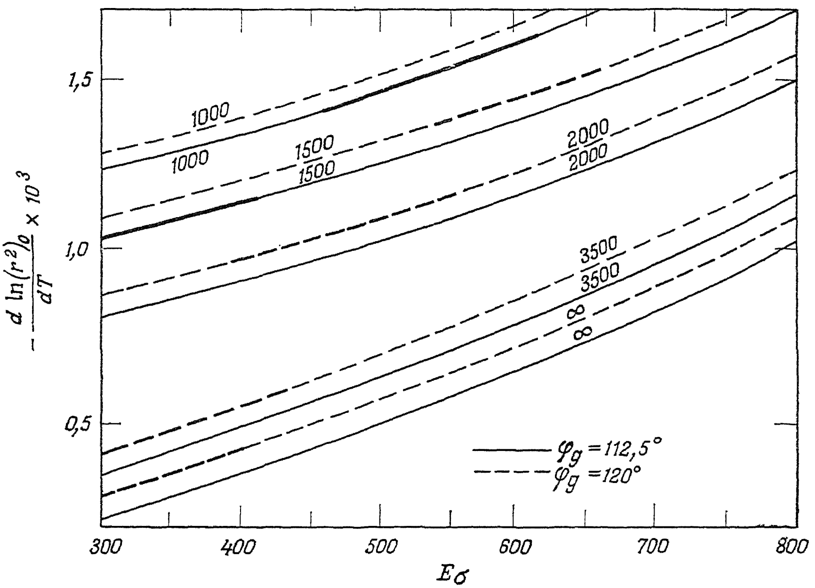
Ф и г. 17. Зависимость характеристического отношения C_∞ для полиметилена от угла $\pm\varphi_g$, принятого для *гош*-состояний (по Абэ, Джернигану и Флори [14]).

Все расчеты выполнены для 140° С с энергией E_σ = 500 *кал/моль* (σ = 0,54), E_ψ = 0 (ψ = = 1,00) и с энергией E_ω, принимающей значения, указанные для каждой кривой в калориях на 1 *моль*.



Ф и г. 18. Влияние на характеристическое отношение энергий E_σ и E_ω (по Абэ, Джернигану и Флори [14]).

У каждой кривой приведены значения E_ω. Расчеты проводились для 140° С. Жирные участки кривых соответствуют значениям E_σ, для которых $d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT = -1{,}1\ (\pm 0{,}1) \times 10^{-3}$ в согласии с опытом (см. табл. 2).



Фиг. 19. Влияние E_σ и E_ω на температурный коэффициент для $\langle r^2\rangle_0$. У каждой кривой приведены соответствующие значения E_ω (по Абэ, Джернигану и Флори [14]).

Жирные участки кривых соответствуют значениям E_σ, для которых значение $C_\infty = 6{,}7 \pm 0{,}3$ находится в приблизительном согласии с опытом (см. табл. 1).

с экспериментом (см. табл. 2). Аналогично жирные участки кривых на фиг. 19 обозначают интервалы, в которых вычисленное характеристическое отношение согласуется с экспериментальным. Температурный коэффициент $\langle r^2\rangle_0$ чувствителен к E_σ и к E_ω, но сравнительно мало зависит от φ_g.

Интервалы значений параметров E_σ и E_ω, приводящие к согласию с экспериментальными данными для характеристического отношения и его температурного коэффициента, таковы:

для $\varphi_g = 120°$

$E_\sigma = 430 - 590$ *кал/моль*, $E_\omega = 1700 - 2000$ *кал/моль*;

для $\varphi_g = 112{,}5°$

$E_\sigma = 260 - 450$ *кал/моль*, $E_\omega = 1300 - 1600$ *кал/моль*.

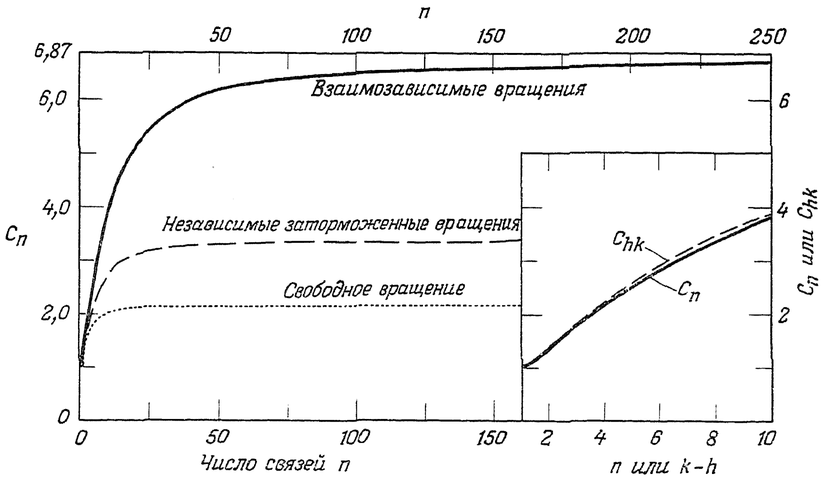
Более реалистическое значение φ_g приводит к $E_\sigma \approx 400$ *кал/моль*, что меньше значения 500 *кал/моль*, полученного из интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния *н*-пентана и *н*-гексана [21] и подтвержденного анализом энтропии *н*-гексана, *н*-гептана и *н*-окта-

на [22]. Каждое из этих значений известно с точностью порядка разности между ними. Поэтому имеющееся расхождение несущественно. Значение энергии E_ω, необходимое для совпадения с опытными данными, равно 1500 *кал/моль*, что хорошо согласуется со значением 2000 *кал/моль*, полученным из расчетов энергии *н*-пентана.

Несомненно, что поворотно-изомерная схема дает прекрасное объяснение экспериментальных данных по средним размерам и их температурным коэффициентам для полиметиленовых цепей высокого молекулярного веса. Требуемые для этого параметры находятся в хорошем согласии со значительным числом данных о конформационных характеристиках *н*-алкановых цепей, полученных другими способами.

Относительное содержание различных поворотных изомеров связей С — С *н*-алканов, или полиметиленовых цепей, рассмотрено в гл. 3. Рассчитанные доли связей в различных конформациях показаны на фиг. 7, 8 и 9. Расчеты выполнены для $\sigma = 0{,}54$ и $\omega = 0{,}088$, соответствующих $E_\sigma = 500$ и $E_\omega = 2000$ *кал/моль* при 140° С. Эти округленные значения энергии несколько выше тех значений, которые следуют из приведенного здесь анализа размеров цепи. Они находятся в приблизительном согласии с экспериментальными данными о средних размерах, если принять, что $|\varphi_g| = 120°$. Влияние этого несколько большего значения угла внутреннего вращения компенсируется выбором несколько больших энергий. Такой набор параметров приводит к удовлетворительным результатам в следующих ниже иллюстративных расчетах свойств цепи, зависящих от конфигурации.

Сплошная кривая на фиг. 20 показывает возрастание характеристического отношения C_n в зависимости от n в цепях ПМ; значения для коротких цепей приведены на вставке (сплошная кривая). Эти сплошные кривые вычислялись [24], согласно выражению (4.28). Пунктирная кривая на фиг. 20 соответствует цепи со свободным вращением с тем же валентным углом $\pi - \theta$; для цепи с независимыми потенциалами внутреннего вращения получена штриховая кривая. Пунктирная кривая рассчитана по формуле (1.20), а штриховая — по формуле (1.53) с $\alpha = \cos\theta$ и $\eta = \langle\cos\varphi\rangle = (1-\sigma)/(1+2\sigma)$, согласно выражению (3.9). Параметрам θ и σ приписывались те же значения, что и выше. Заторможенность внутреннего вращения увеличивает асимптотическое значение и замедляет приближение к нему. Взаимозависимость еще более увеличивает C_∞ и отодвигает приближение к асимптоте к еще большим значениям n. Однако если изменить параметр σ, т. е. произвольно увеличить энергию E_σ до 1100 *кал/моль* и тем самым уменьшить σ, то кривая для модели с независимыми связями будет аппроксимировать сплошную кривую (взаимозависимые связи). Но при этом, как было отмечено выше (см. стр. 73), будет сильно завышен температурный коэффициент для C_∞.



Фиг. 20. Характеристическое отношение, вычисленное для полиметиленовой цепи (приблизительно при 140° С) как функция длины цепи n (по Джернигану и Флори [24]).

Сплошная кривая вычислена с помощью выражения (4.28), полностью учитывающего взаимозависимость поворотов ($\theta=68°$, $\varphi_g=\pm 120°$, $\sigma=0{,}54$, $\psi=1{,}00$, $\omega=0{,}088$). Верхняя граница фигуры является асимптотой этой кривой. Пунктирная кривая описывает цепь со свободным вращением ($\theta = 68°$), и штриховая кривая отвечает цепи с независимыми тормозящими потенциалами с тем же значением $\sigma = 0{,}54$, как и для сплошной кривой. На вставке приведено C_n (сплошная кривая) в интервале малых n, и соответствующие характеристические отношения C_{hk} (штриховая кривая) для конечной последовательности в бесконечной цепи (см. текст). Отношения C_n и C_{hk} для целых чисел связей соединены сплошными кривыми для более ясного представления.

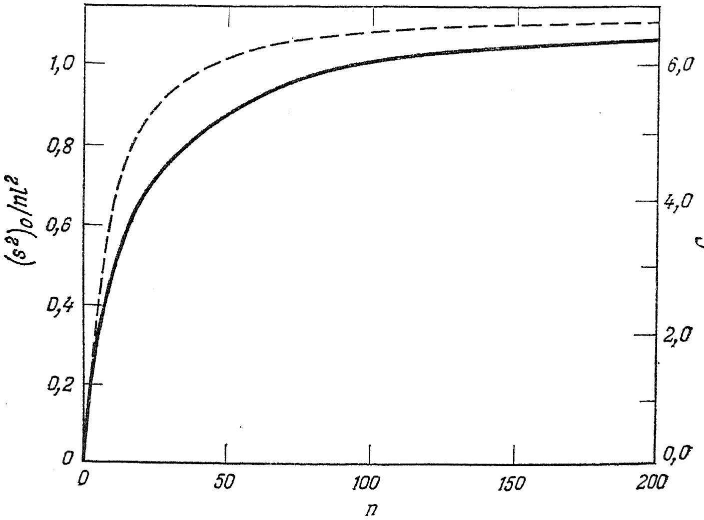
Согласно сплошной кривой на фиг. 20, которая, по-видимому, правильно описывает средние размеры нормальных алкановых молекул, длина цепи n должна составлять по крайней мере 200 связей для достижения асимптотического значения, находящегося у верхнего края фигуры. Для меньших n отношение зависит от n. Следовательно, цепь случайных блужданий, или эквивалентная свободно-сочлененная цепь (см. стр. 24 и 26), не может служить приемлемой моделью в этой области значений n.

Штриховая кривая на вставке фиг. 20 соответствует отношению $C_{hk} = \langle r_{hk}^2 \rangle_0/(k-h)l^2$ для последовательности $k-h$ связей в бесконечной цепи. Эта кривая была вычислена, согласно выражению (4.45). Разности между $C_n = \langle r_n^2 \rangle_0/nl^2$, изображаемой сплошной кривой, и C_{hk} с $k-h=n$ представляют концевые эффекты. Эти разности очень малы даже для наименьших значений n. Поэтому зависимость C_n от n должна объясняться корреляциями направлений, близких по цепи связей, *а не концевыми эффектами*[1]). Этот факт имеет первостепенное значение для конфигурационной статистики длинных

[1]) Нагаи [99] отметил сходимость C_{hk} к C_n для значительно больших значений $k-h=n$.

цепных молекул. Он позволяет в хорошем приближении приравнивать $\langle r_{hk}^2 \rangle_0$ для конечной последовательности величине $\langle r_n^2 \rangle_0$ для любого значения $k - h = n$; длинами присоединенных последовательностей h и $n - k$ связей можно пренебречь.

На фиг. 21 показан вычисленный[1]) согласно (4.54) с теми же параметрами, что и выше, средний квадрат радиуса инерции для ПМ как функция от n. Сходимость отношения $\langle s^2 \rangle_0/nl^2$ к своему



Фиг. 21. Характеристическое отношение невозмущенного радиуса инерции $\langle s^2 \rangle_0$ для цепей ПМ, вычисленное по формуле (4.54) с применением параметров, приведенных в подписи к фиг. 20.

Штриховая кривая описывает $C_n = \langle r^2 \rangle_0/nl^2$, соответствующее сплошной кривой на фиг. 20. Асимптоты кривых совпадают с верхней границей фигуры.

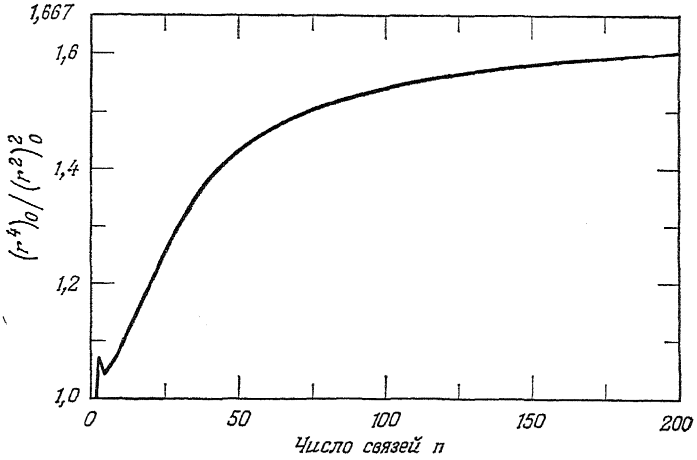
асимптотическому значению, находящемуся у верхней границы фигуры, еще более замедлена, чем для $\langle r^2 \rangle_0/nl^2$. Зависимость последней величины от n, взятая для сравнения из фиг. 20, показана штриховой линией. Напомним, что радиус инерции зависит от суммы величин $\langle r_{hk}^2 \rangle$, где h, k лежат в интервале от 0 до n. В этой сумме главными являются члены с $|h - k|$, значительно меньшим, чем n, и это обстоятельство объясняет причину более медленной сходимости радиуса инерции к своей асимптоте с ростом n.

На фиг. 22 приведена зависимость от n четвертого момента от r, выражаемого через его отношение к $\langle r^2 \rangle_0^2$. Эти расчеты были проведены [24] согласно выражениям (4.95) и (4.96). Отношение $\langle r^4 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0^2$ должно стремиться к $^5/_3$ при $n \to \infty$. Это следует из того, что функция распределения $W(\mathbf{r})$ асимптотически приближается к гауссовой

[1]) Неопубликованные данные Джернигана и Флори.

функции в пределе больших n, а для гауссова распределения отношение четвертого момента к квадрату второго момента равно $^5/_3$. Очевидно, что отношение $\langle r^4 \rangle_0/n^2l^4$ приближается к асимптотическому значению медленнее, чем $\langle r^2 \rangle_0/nl^2$.

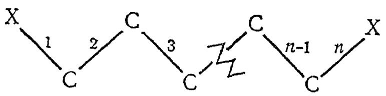
Эти характеристики различных моментов для функции распределения W (r) рассматриваются далее в гл. 8.



Ф и г. 22. Зависимость от n отношения четвертого момента $\langle r^4 \rangle_0$ к квадрату второго момента для цепей ПМ (по Джернигану и Флори [24]).

Вычисления выполнены, согласно выражениям (4.95) и (4.96), с применением параметров, приведенных в подписи к фиг. 20. Верхняя граница служит асимптотой кривой.

Дополнительные данные о конфигурационной статистике полиметиленовых цепей можно получить из дипольных моментов *н*-алканов, обладающих дипольными заместителями на концах. Показательны дибром-*н*-алканы Br — $(CH_2)_{n-1}$ — Br, дипольные моменты которых были определены Хейманом и Элиезером [25]. Связи в таких цепях удобно перенумеровать следующим образом:



Дипольный момент молекулы μ можно рассматривать как векторную сумму моментов $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_n$, относящихся к конечным связям C — X. Формально не учитываемые поляризационные эффекты можно учесть с достаточной точностью, если каждой конечной связи приписать значение дипольного момента, наблюдаемое для аналогичных однозамещенных соединений, т. е. в данном случае для высших *н*-бромалкилов, у которых X=Br. Это значение момента связи m включает

поляризационный вклад, который приблизительно соответствует поляризационным эффектам в дибромалканах.

Средний квадрат дипольного момента $\langle\mu^2\rangle$ можно усреднить по всем конфигурациям цепи в поворотно-изомерном приближении методами, изложенными в гл. 4 и приспособленными для настоящей задачи Леонардом, Джерниганом и Флори [26]. Так,

$$\mu = \mathbf{m}_1 + \mathbf{T}_1^{(n-1)}\mathbf{m}_n, \tag{5.10}$$

где

$$\mathbf{m}_1 = -\mathbf{m}_n = m\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{5.11}$$

$(m = |\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_n|)$. Отсюда следует[1])

$$\langle\mu^2\rangle = 2m^2 - 2\mathbf{m}_1 \langle\mathbf{T}_1^{(n-1)}\rangle\, \mathbf{m}_1. \tag{5.12}$$

Подстановка в (5.12) выражения (4.14) для произведения матриц $\mathbf{T}$, усредненного по всем конфигурациям, дает

$$\frac{\langle\mu^2\rangle}{m^2} = 2 - 2Z^{-1}\{(\mathbf{J}^* \otimes \mathbf{E}_3)\,[(\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_3)\,\|\,\mathbf{T}\,\|]^{(n-1)}\,(\mathbf{J} \otimes \mathbf{E}_3)\}_{11}, \tag{5.13}$$

где индекс 1 1 означает элемент 1, 1, а $\mathbf{U}_1 = \mathbf{E}_\nu$, как в гл. 4.

Матрицы статистических весов $\mathbf{U}_i$ для $3 < i < n-1$ даются выражением (5.9). Для связи 2 можно принять

$$\mathbf{U}_2 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{5.14}$$

так как нужна только первая строка; здесь $\sigma' = \exp(-E_{\sigma'}/RT)$ — статистический вес для взаимодействий первого порядка X с CH_2 в *гош*-конформации связи 2. Для третьей скелетной связи

$$\mathbf{U}_3 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega' \\ 1 & \sigma\omega' & \sigma \end{bmatrix}, \tag{5.15}$$

где ω' — множитель статистического веса для взаимодействия второго порядка, которое включает X. Исходя из соображений согласованности, положим

$$\mathbf{U}_{n-1} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma' & \sigma'\omega' \\ 1 & \sigma'\omega' & \sigma' \end{bmatrix} \tag{5.16}$$

---

[1]) См. стр. 116, где определена матрица $\mathbf{T}_1$; здесь требуется только первая строка этой матрицы.

для связи $n - 1$. В этих выражениях σ представляет собой параметр, определенный в выражении (5.9) для внутренних связей полиметиленовой цепи.

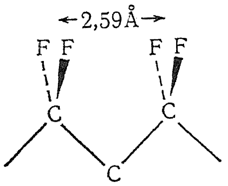
Леонард и др. [26] рассмотрели дипольные моменты α, ω-дибром-*н*-алканов в приближении $\omega = \omega' = 0$. Увеличение длины связи C — Br (1,94 Å) по сравнению с C — C указывает на то, что любое отталкивание в *гош*-конформации предпоследних связей должно быть незначительным. Анализ температурных коэффициентов для частот инфракрасного спектра, относящихся к *транс*- и *гош*-конформерам нормальных алкилбромидов, в частности $H-(CH_2)_n-Br$ с $n = 3$ и 4, показывает, что $E_{\sigma'}$ равно нулю [27] или отрицательно [28], достигая, возможно, — 300 *кал/моль*. Полагая $E_{\sigma'} = -100$ *кал/моль*, $E_\sigma = 500$ *кал/моль*, как и выше, и $m = 1{,}956$ D, что соответствует данным для алкилбромидов [25], Леонард и др. [26] получили дипольные моменты, находящиеся в хорошем согласии с опытными данными Хеймана и Элиезера [25] для алкилендибромидов с $n - 1$ от 6 до 10 [1]). Корень из среднего квадрата момента молекулы $\langle\mu^2\rangle^{1/2}$, рассчитанный для $n - 1 = 10$, равен 2,64D, что можно сравнить с наблюдаемым значением 2,57D. Вычисленный момент с увеличением n достигает асимптотического значения $\sqrt{2}m = 2{,}77$D. Вычисленный температурный коэффициент $(^1/_2)\, d \ln \langle\mu^2\rangle/dT$ мал (от 0 до $5\cdot10^{-4}$ *град*$^{-1}$) [26] в согласии с опытом [25].

§ 5. ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН И ЕГО ОЛИГОМЕРЫ

Близкими аналогами соответствующих углеводородов являются перфтор-*н*-алканы. Основные отличия заключаются в большем ван-дер-ваальсовом радиусе фтора — 1,35 Å по сравнению с 1,20 Å для водорода и в полярности связи C — F [29—31]. Геометрические параметры этих соединений [32], а именно $l_{C-C} = 1{,}53$ Å, $l_{C-F} = 1{,}36$ Å и $\theta = 64°$, близки, за исключением несколько большей длины связи C — F по сравнению с C — H. В затененной конформации атомы фтора, присоединенные к соседним углеродам, подвергаются стерическому перекрытию в 0,25 Å, которое превышает перекрытие водорода в *н*-алканах на 0,10 Å (см. табл. 4). Барьер внутреннего вращения для перфторэтана, оцениваемый в 4 *ккал/моль* (см. табл. 4), лишь незначительно превышает барьер в этане. Стерическое перекрытие атомов фтора, присоединенных к атомам углерода, разделенным двумя связями, в скрещенной конформации ($\varphi = 0$)

[1]) Было показано [26], что при $n - 1 > 5$ можно пренебречь влиянием на $\langle\mu^2\rangle$ возмущения распределения конфигураций, вызванного взаимодействиями между конечными диполями.

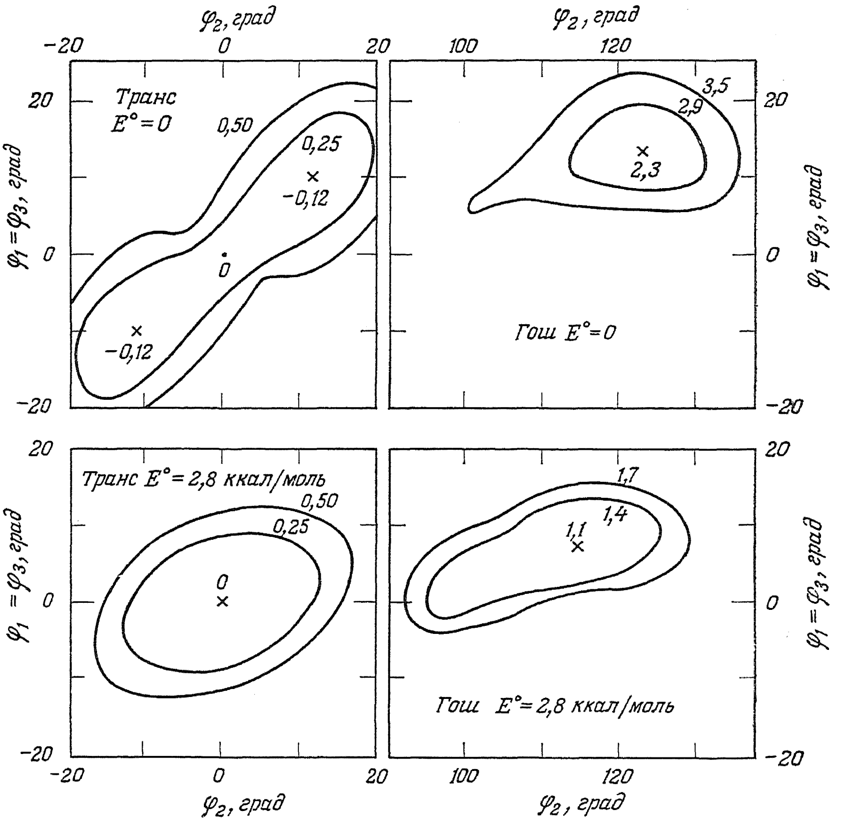
достигает 0,10 Å, как это показано на следующей схеме:



В то же время в *н*-алкановой цепи соответствующее расстояние H ... H, равное 2,54 Å, *превышает* сумму ван-дер-ваальсовых радиусов на 0,15 Å. Отмеченные перекрытия мало влияют на внутреннее вращение групп CF_3 в перфторпропане, которое определяется тормозящим потенциалом, равным лишь 3,35 *кал/моль*, как это было получено Пейсом и Плаушем [33] из экспериментально найденной энтропии фторуглерода. Этот барьер примерно такой же, как в пропане (см. табл. 6). С другой стороны, цепь политетрафторэтилена (ПТФЭ) в отличие от ПМ в кристаллическом состоянии образует спираль [32]. Спираль, получаемая поворотом на угол φ, равный 17° или —17°, вокруг каждой скелетной связи, характеризуется малым шагом. Указанное стремление к конформации, отличающейся от плоского зигзага, является убедительным доказательством [32] того, что в плоской конформации со скрещенными связями между рассмотренными выше атомами фтора возникают взаимные отталкивания. Отталкивания между атомами фтора усиливаются кулоновскими взаимодействиями диполей C — F [30].

Высокая точка плавления ПТФЭ (327—340° C), его низкая растворимость и высокая вязкость расплава обычно считаются показателями особой жесткости цепи ПТФЭ. Но с другой стороны, приведенные выше данные о потенциальных барьерах и стерических эффектах в низкомолекулярных фторуглеродах как будто указывают на близкое сходство с конформационной энергией углеводородных цепей.

Недавние исследования Бейтса и Штокмайера [30, 31] уточнили представление о взаимодействиях и конформационных характеристиках этих цепей. Эти авторы вычислили внутримолекулярные энергии в *н*-перфторбутане $CF_3 — CF_2 — CF_2 — CF_3$ в области *транс*- и *гош*-конформаций с помощью методов, приведенных в § 1. Кроме собственного тормозящего потенциала, характеризуемого барьером E^0 [см. выражение (5.1)], и нековалентных взаимодействий между атомами фтора, оцененных согласно выражению (5.2), Бейтс [30] учел взаимодействия электрических диполей всех связей C — F (m = 1,2D). Исследовалось влияние изменений величины E^0. Для этого в выражениях (5.1) и (5.2) для каждого значения E^0 выбиралось такое a_{FF}, которое воспроизводило бы потенциальный барьер для



Фиг. 23. Конформационная энергия *н*-перфторбутана, вычисленная Бейтсом [30] в окрестности *транс*- и *гош*-минимумов для двух значений собственного тормозящего потенциала E^0.

Энергии контуров в килокалориях на 1 *моль* относительно *транс*-конформации $\varphi_1=\varphi_2=\varphi_3=0$.

C_2F_6, равный 4,0 *ккал/моль*. Таким способом были вычислены показанные на фиг. 23 контуры энергии (ср. фиг. 13 для *н*-C_4H_{10}) для двух значений собственного барьера, а именно $E^0 = 0$ и $E^0 = 2{,}8$ *ккал/моль*. Энергия выражается в килокалориях на 1 *моль* относительно *транс*-конформации $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$. Для $E^0 = 2{,}8$ *ккал/моль* минимумы напоминают минимумы в случае *н*-бутана, приведенные на фиг. 13; небольшие стерические эффекты, испытываемые атомами фтора в *транс*-состоянии ($\varphi = 0$), мало влияют на *транс*-минимумы. Однако энергия *гош*-минимума на 1,1 *ккал/моль* выше *транс*-минимума и увеличение расстояния между двумя состояниями при замене H на F свидетельствуют о сильном стерическом отталкивании в *гош*-состоянии. Уменьшение E^0 до нуля приводит

к превращению *транс*-минимума в два неглубоких минимума в области $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pm 10°$. Это является следствием отталкивания между атомами фтора, присоединенными к атомам углерода, разделенным двумя связями. Как показано на фиг. 23, при выборе $E^0 = 0$ положение *гош*-минимума несколько смещено; более существенно возрастание его энергии на 2,3 *ккал/моль* относительно *транс*-состояния.

Бейтс [30] рассчитал также внутримолекулярную энергию спиральных конформаций ПТФЭ, получаемых при приписывании всем связям главной цепи одинаковых значений φ. При таком расчете в энергию включаются дипольные взаимодействия на бóльших расстояниях, и в основном из-за этого результаты отличаются от результатов, полученных для *н*-перфторбутана (фиг. 23). Эти взаимодействия сводятся главным образом к отталкиванию. Они уменьшаются при смещении φ от 0°. Для значений E^0, меньших чем 1,5 *ккал/моль*, они приводят к замене минимума при 0° на два минимума, одинаково смещенных относительно 0° и находящихся в области $11° < |\varphi| < 17°$, с сохранением одного и того же знака для всех последовательных связей. Однако если E^0 превышает 1,5 *ккал/моль*, то отталкивание между атомами фтора определяется собственным тормозящим потенциалом, и минимум остается при $\varphi = 0°$. Даже для $E^0 = 0$ энергия смещенного *транс*-минимума лишь приблизительно на 0,5 *ккал/моль* ниже энергии при $\varphi = 0$. Значение $\varphi = 17°$, полученное Банном и Хауэллсом [32] для кристаллической конформации, подтверждает низкое значение E^0. Однако вычисленное понижение энергии смещенных *транс*-состояний, во всяком случае, невелико, и существующие методы оценки конформационных энергий недостаточно точны для подтверждения выводов, основанных на небольшой разности энергий. Следует признать, что расчеты энергий не позволяют окончательно разделить *транс*-состояние на два минимума.

Если *транс*-изомеры действительно разделяются, как на это указывает, по-видимому, кристаллическая конформация, и если это разделение осуществляется в цепи, свободной от ограничений, накладываемых упаковкой в кристалле, приводящей к регулярной конформации, то для анализа статистического клубка может быть применена модель с четырьмя поворотными изомерами. Бейтс и Штокмайер [31] рассмотрели цепь, исходя из такой модели и полагая $\varphi_{t\pm} = \pm 15°$ и $\varphi_{g\pm} = \pm 120°$. Конформации $g^{\pm}g^{\mp}$, $t^{\pm}g^{\mp}$ и $g^{\pm}t^{\mp}$ запрещены из-за больших стерических перекрытий. Статистический вес σ *гош*-состояний $g^{\pm}$ меньше единицы, что объясняется взаимодействиями первого порядка между группами CF_2; пары $g^{\pm}t^{\pm}$ и $g^{\pm}g^{\pm}$ не включают взаимодействий второго порядка и поэтому учитываются без введения дополнительных весовых множителей. Бейтс и Штокмайер [31] указали, что конформации $t^{\pm}t^{\mp}$, соответствующие изменению знака спирали, приводят к стерическим отталкиваниям

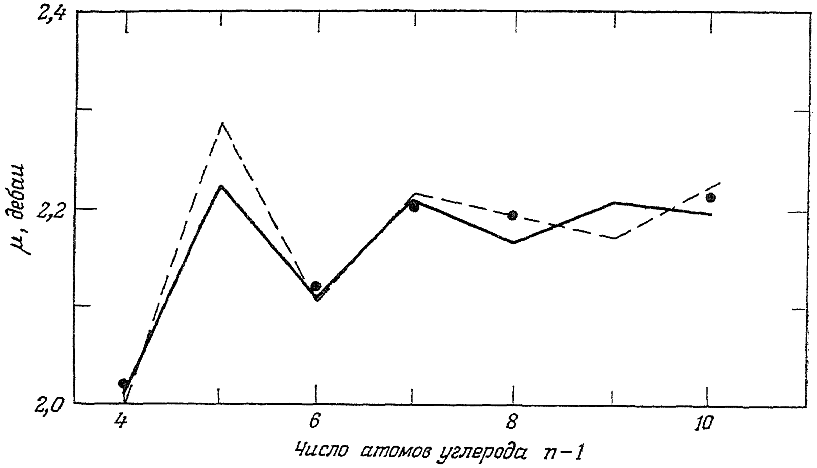
двух атомов фтора, присоединенных к атомам углерода, разделенным двумя связями, и это не способствует образованию таких конформаций. Соответственно этим конформациям приписывается статистический вес меньше единицы, который мы обозначим χ.

Барьер, разделяющий предполагаемые состояния t^+ и t^-, во всяком случае, должен быть низким, а флуктуации около этих минимумов должны быть большими. Ввиду их близости приемлемым компромиссом при рассмотрении свойств свободной цепи представляется описание обоих минимумов с помощью одного угла $\varphi = 0$. По-видимому, этот минимум должен быть расширен для учета изменений φ_t. Единственным свойством цепи, не рассматриваемым в этом приближении, является ее склонность сохранять отклонения $\Delta\varphi$ от $\varphi = 0$ одного и того же знака [31]. Причины такого поведения рассмотрены в конце предыдущего параграфа. Формально модель с тремя изомерами соответствует модели для полиметилена. Ввиду сильных стерических взаимодействий для пары $g^{\pm}g^{\mp}$, можно с уверенностью считать ω равным нулю. Статистический вес σ значительно меньше, чем для ПМ, во-первых, вследствие более высокой энергии (см. фиг. 23), рассчитанной для *гош*-конформации, и, во-вторых, из-за эффективной ширины *транс*-состояний. В этом заключается наиболее существенное отличие по сравнению с цепью ПМ.

Нерастворимость ПТФЭ при температурах ниже 300° С затрудняет экспериментальное определение его размеров. Бейтс и Штокмайер [31] определили вместо этого дипольные моменты α, ω-дигидроперфторалканов $H - (CF_2)_{n-1} - H$ с $n - 1 = 4$, 6, 7, 8 и 10. На фиг. 24 результаты их измерений представлены точками. Дипольный момент молекулы μ можно приписать конечным связям C — H, так как дипольный момент соответствующего фторуглерода равен нулю. В связи с этим изложенный в предыдущем параграфе метод рассмотрения дипольных моментов соединений $X - (CH_2)_{n-1} - X$ непосредственно применим в данном случае. Так как H меньше, чем F (тогда как X больше, чем H, для рассмотренных в предыдущем параграфе примеров), можно ожидать, что $\sigma' > 1$ и $\omega' > 1$ для модели с тремя поворотными изомерами [см. выражения (5.14) — (5.16)].

Линии на фиг. 24 соответствуют результатам расчетов, проведенных Бейтсом и Штокмайером [31]. Сплошная линия относится к модели трех изомеров с $\theta = 64°$, $\varphi_g = \pm 115°$, $\sigma = 0{,}30$, $\sigma' = 2{,}0$, $\omega = 0$ и $\omega' = 0{,}33$. Штриховые линии рассчитаны для модели с четырьмя изомерами с $\theta = 64°$, $\varphi_t = \pm 115°$, $\varphi_g = \pm 120°$, $\sigma = 0{,}2$, $\sigma' = 2{,}0$, $\omega' = 0{,}50$ и $\chi = 0{,}05$ (см. выше). Дипольный момент группы m полагался равным значению 1,60D, наблюдаемому для $H - (CF_2)_7 - F$ [31]. В обоих случаях результаты расчетов находятся в близком согласии с опытными данными. Однако выбранные значения ω' противоречат заключениям, полученным с помощью ван-дер-ваальсовых радиусов (см. выше).

Модель трех изомеров дает характеристическое отношение, приблизительно равное 11; модель четырех изомеров приводит к более высокому значению, приблизительно равному 30, которое лучше согласуется с имеющимися скудными экспериментальными данными [34]. Значения параметров, для которых получается разумное согласие с дипольными моментами, лежат в достаточно широком интервале [31]. Однако для обеих моделей значение σ



Фиг. 24. Дипольные моменты α,ω-дигидроперфторуглеродов по Бейтсу и Штокмайеру [31].

Точками обозначены экспериментальные значения, полученные при 25° С в бензоле. Сплошная и штриховая линии — результаты расчетов, выполненных для моделей из трех и четырех состояний соответственно. Параметры приведены в тексте.

должно лежать между 0,1 и 0,3; (свободная) энергия E_σ равна 700—1400 *кал/моль*. Этот результат находится в удовлетворительном согласии с расчетами конформационной энергии (фиг. 23), выполненными в предположении, что $E^0 = 2{,}8$ *ккал/моль*.

Таким образом, потенциалы внутреннего вращения фторуглеродов лишь количественно отличаются от потенциалов углеводородной цепи. Это обстоятельство и сходство потенциальных барьеров в простых фторуглеродах и в углеводородах представляются на первый взгляд несовместимыми с разительным отличием физических свойств ПТФЭ и ПМ. В ПТФЭ заметно меньше, чем в ПМ, *гош*-конформаций, которые способствуют закрученным конфигурациям цепи, и, хотя это различие не очень велико, оно может обусловливать сильные различия физических свойств, о которых говорилось выше. Как подчеркивал в свое время автор [35], необходимым условием сохранения клубкообразной конформации при больших плотностях является наличие у молекулы некоторой минимальной закрученности. Грубые оценки показывают, что эта мини-

мальная закрученность может лишь слегка превышать закрученность, характерную для типичных макромолекул. Низкое содержание *гош*-состояний в цепи ПТФЭ может оказаться достаточным для уменьшения закрученности ниже этого предела. Очень высокая точка плавления этого полимера (в котором межмолекулярные силы слабее, чем в любом другом полимере) и особенности его расплава могут быть объяснены на этой основе.

§ 6. ПОЛИМЕРНЫЕ СЕРА И СЕЛЕН [36]

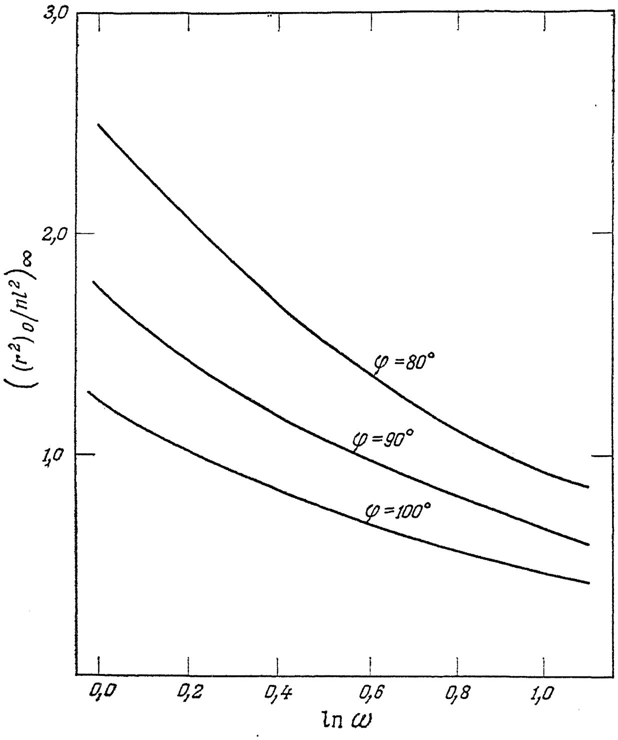
Эти последние примеры простых цепей (т. е. цепей, в которых повторяется одна связь) обладают предельной простотой со структурной точки зрения: они лишены атомов-заместителей. Имеются лишь скудные опытные данные относительно их конфигурационной статистики, но потенциалы внутреннего вращения могут быть точно определены, и кристаллическая структура их линейных полимерных (т. е. цепных) форм хорошо известна. Физические свойства и структурные данные, относящиеся к потенциалам внутреннего вращения, приведены в работах Семлиена [36] и Абрахамса [37].

Потенциал внутреннего вращения сильно отличается от потенциалов других цепей. Отталкивания между неподеленными парами $p\pi$-электронов на соседних атомах придают потенциалу внутреннего вращения двукратный характер [38]. Устойчивые формы как полимерной серы, так и полимерного селена характеризуются $|\varphi| = 90 \pm 10°$ [36, 37]. Судя по данным для различных дисульфидов, например HS_2H, $CH_3S_2CH_3$ и ClS_2Cl, барьеры при $\varphi = 0$ и $\varphi = 180°$ велики, возможно порядка 10 *ккал/моль*. Для связи Se — Se характерен такой же барьер [37—39]. Два поворотных изомера, обозначаемые + и —, получаются правым и левым поворотами из плоской *транс*-формы, относительно которой производится отсчет и которая в этих случаях является формой с высокой энергией. Матрица статистических весов принимает вид [36]

$$U = \begin{bmatrix} 1 & \omega \\ \omega & 1 \end{bmatrix}, \qquad (5.17)$$

где ω — статистический вес пар связей + — или — + относительно комбинаций — — или + +.

Геометрические параметры [36, 37] для серы равны: $l_{S-S} = 2{,}06\ (\pm\ 0{,}02)$ Å, $\theta = 74°\ (\pm\ 2°)$; для селена [36, 37]: $l_{Se-Se} = 2{,}34$ Å, $\theta = 76°$. Приближенные ван-дер-ваальсовы радиусы равны 1,80 и 1,90 Å соответственно [16]. Расстояния между атомами даже в конформациях + — превышают ван-дер-ваальсовы диаметры. В кристаллических волокнах полимерная сера [40] и полимерный селен [37] образуют спирали, получаемые поворотами на $\varphi = 96°$ и $\varphi = 78°$ соответственно. Поскольку размеры атомов указывают



Фиг. 25. Зависимость от ln ω характеристического отношения для полимерной серы (по Семлиену [36]).

Расчеты выполнены с применением матрицы статистического веса (5.17) с θ = 74° и значениями | φ |, приведенными на кривых.

на то, что лондоновские дисперсионные силы должны быть сравнительно велики, можно ожидать в клубке преимущественно более компактные конформации $\pm\mp$. Влияние этих взаимодействий может быть уменьшено, конечно, конкурирующими взаимодействиями с соседними молекулами, например с растворителем. Тем не менее более компактные конформации $\pm\mp$ могут оказаться предпочтительными. Это предположение находит свое частичное подтверждение в дипольных моментах диалкильных три- и тетрасульфидах. Ограниченные экспериментальные данные совместно с ожидаемым усилением ван-дер-ваальсовых притяжений указывают на значение ω в интервале 1—2.

Характеристические отношения C_∞ для полимерной серы, вычисленные Семлиеном [36], приведены на фиг. 25. Как и ожидалось, они монотонно убывают с ω, становясь в конце концов меньше единицы, т. е. значения, характерного для свободно-сочлененной цепи.

При $\varphi = 90°$ это происходит для $\omega > 2$. Характеристические отношения меньше единицы чрезвычайно редко встречаются в полимерных цепях. Для $\omega = 1$ (независимые вращения) и $\varphi = 90°$ характеристическое отношение дается выражением (1.21), отвечающим свободному вращению.

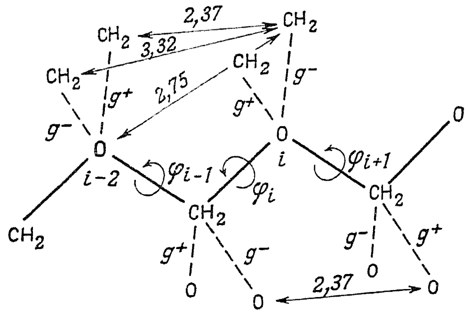
Размеры клубкообразных форм этих полимеров неизвестны, но грубое сравнение теории с экспериментом возможно на основе тщательно определенных стандартных энтропий циклизации. При циклизации полимерной серы в циклооктасеру [41—44]

$$-S_x- \rightleftarrows -S_{x-8}- + \overline{\underline{|\;\; S_8 \;\;|}}$$

$\Delta S^0 = -4{,}63$ *кал·град*$^{-1}$*·моль*$^{-1}$. Для аналогичной циклизации полимерного селена [45] $\Delta S^0 = -5{,}47$ *кал·град*$^{-1}$*·моль*$^{-1}$. Приближенные энтропии этих процессов могут быть рассчитаны из $\langle r^2 \rangle_0$ для цепи из восьми атомов, согласно теории Якобсона и Штокмайера [46] (см. приложение Г). В случае серы удовлетворительное согласие получается для $\omega = 1{,}0 - 1{,}5$ [36]. Селену соответствуют бо́льшие значения ω, и это может определяться более сильными притяжениями между атомами селена [36].

§ 7. ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН

Полиоксиметиленовая (ПОМ) цепь $(-CH_2-O-)_x$ показана на фиг. 26, согласно схеме, приведенной на фиг. 16. Конфигурационная статистика этой цепи рассмотрена в гл. 3, § 7. Ее мономерное



Фиг. 26. Схема цепи полиоксиметилена (ПОМ), представленной аналогично фиг. 16.

Расстояния между группами в ангстремах вычислены [47] в предположении, что углы, дополнительные к валентным, равны 70° и $l_{C-O} = 1{,}43$ Å.

звено содержит две связи, которые, конечно, одинаковы, за исключением их чередующихся направлений относительно произвольного порядка нумерации связей. Длина связи C — O [9] 1,43 Å на 0,10 Å

меньше длины связи С — С цепи ПМ. Валентные углы $\pi - \theta_a$ и $\pi - \theta_b$ у метилена и кислорода почти одинаковы и приблизительно тетраэдрические, т. е. $\theta_a \approx \theta_b \approx 70°$ с неопределенностью $\pm 2°$. Поэтому соответствующие матрицы преобразования $\mathbf{T}_a$ и $\mathbf{T}_b$ можно представить одинаково как функции соответствующих пар углов внутреннего вращения. Другим следствием приближенного равенства углов θ_a и θ_b является фактическое сохранение прямолинейности *транс*-цепи. Значение этого обстоятельства становится очевидным при рассмотрении в § 10 полидиметилсилоксана, у которого соседние валентные углы значительно отличаются друг от друга.

Анализ микроволнового спектра диметилэфира (см. табл. 3) свидетельствует о наличии четко определенного трехкратного потенциала внутреннего вращения для связей этой цепи. Поворот одной скелетной связи из *транс*- в *гош*-состояние ($\pm 120°$) уменьшает расстояние между парами $CH_2 \ldots O$ с 3,60 до 2,75 Å, как это показано на фиг. 26. Эти расстояния приблизительно на 0,3 Å меньше, чем соответствующие расстояния в цепи ПМ, что вызвано в основном меньшей длиной связи С — О и частично меньшим на 2° значением θ. Ван-дер-ваальсов радиус кислорода, равный приблизительно 1,4 Å, меньше радиуса CH_2 приблизительно на 0,6 Å. Сравнение расстояний между группами с их ван-дер-ваальсовыми радиусами показывает поэтому, что отталкивания для *гош*-взаимодействий первого порядка должны быть много меньше чем 400—500 *кал/моль* для ПМ. В данном случае расстояния между группами несколько вводят в заблуждение, как показывает анализ моделей для ПОМ и ПМ; здесь нужно рассматривать расстояния между отдельными атомами. Расчеты [1]), подобные тем, которые были выполнены в предыдущем параграфе для цепи ПМ с полным учетом *всех* взаимодействий между парами атомов Н, С и О, выявляют лишь небольшое уменьшение энергии отталкивания *гош*-состояния по сравнению с ПМ. Оцененный таким способом вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий в разность энергии между *гош*- и *транс*-состояниями, положителен и достигает по крайней мере 300 *кал/моль*. Кулоновские взаимодействия, оцененные с помощью дипольных моментов связей или соответствующего набора эквивалентных зарядов, могут понизить энергию *гош*-изомера на величину до 500 *кал/моль*, достаточную для того, чтобы энергия *гош*-состояния оказалась немного ниже энергии *транс*-состояния. Эти выводы следуют из анализа модели.

Из двух независимых, но дополняющих друг друга опытов следует, что *гош*-конформация в цепях ПОМ фактически значительно преобладает над *транс*-конформацией. Во-первых, Учида, Курита и Кубо [49], рассматривая дипольные моменты $CH_3OCH_2OCH_3$ и $CH_3OCH_2OCH_2OCH_3$, пришли к заключению, что *гош*-конформации более устойчивы, чем *транс*. Из температурного коэффициента

[1]) Неопубликованные расчеты Семлиена и Флори.

дипольного момента они получили, что энергия *гош*-изомера равна —1,7 *ккал/моль* относительно *транс*-изомера. Во-вторых, исследования [50—52] кристаллических форм ПОМ показали безусловное преобладание конформаций, в которых осуществляются повороты связей одного знака; при этом величины этих поворотов лежат в интервале 100—120°. Таким образом, предпочтительные конформации состоят из эквивалентных правых и левых спиралей, описываемых как $...g^+g^+g^+...$ и $...g^-g^-g^-...$. В более устойчивой гексагональной кристаллической форме конформация цепи, согласно Хаггинсу [50] и Тадокоро и др. [51], представляет собой спираль 9_5 (т. е. 9 единиц на 5 витков), в которой каждый поворот связи φ равен $\pm102{,}5°$. Согласно кристаллографическому анализу, проведенному Караццоло и Мамми [52], конформацией другой возможной формы — ромбической является спираль 2_1, образованная *гош*-поворотами приблизительно на 117°. Конформация, установленная при рентгеноструктурном анализе устойчивой гексагональной формы, значительно отклоняется от ожидаемого минимума вблизи $\varphi = 120°$. В отсутствие каких-либо других объяснений можно считать, что это отклонение обусловлено взаимодействиями, присущими кристаллической структуре. Для свободной молекулы наиболее вероятным представляется расположение *гош*-минимумов вблизи $\pm120°$; в дальнейшем мы предполагаем, что они расположены именно так.

Приведенные выше эмпирические данные ясно указывают на то, что параметр σ, относящийся к *гош*-изомерам в цепи ПОМ, превышает единицу; согласно данным по дипольным моментам [49] низших гомологов при обычной температуре, он должен достигать по крайней мере 10. Объяснение этого ярко выраженного преобладания *гош*-конформаций, которое значительно превышает то, что можно было ожидать на основании рассмотрения нековалентных взаимодействий, не является очевидным. Независимо от происхождения больших значений σ мы можем, как и выше, выразить множители статистического веса для взаимодействий первого порядка в виде

$$\mathbf{D} = \operatorname{diag}(1, \sigma, \sigma).$$

Поскольку взаимодействия второго порядка отличаются для двух пар связей, мы вынуждены построить две отдельные матрицы статистических весов для их описания. Для пары связей i, $i+1$ на фиг. 26 с центром около O и для пары связей $i-1$, i с центром около CH_2 мы имеем соответственно выражения

$$\mathbf{V}_a = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \psi_a & \omega_a \\ 1 & \omega_a & \psi_a \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{V}_b = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \psi_b & \omega_b \\ 1 & \omega_b & \psi_b \end{bmatrix}, \qquad (5.18)$$

представляющие собой наиболее общие выражения для этих матриц. Конформации $g^{\pm}g^{\mp}$ для второй пары связей приводят две соседние группы CH_2 на недопустимо близкое расстояние 2,37 Å. Возникает более сильное перекрытие, чем в соответствующей конформации цепи ПМ (ср. фиг. 16 и 26), поэтому мы можем с уверенностью положить $\omega_b = 0$. Конформации $g^{\pm}g^{\mp}$ для пары связей i, $i+1$ также соответствует расстояние 2,37 Å между атомами кислорода, которое лишь немного меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов (приблизительно 2,8 Å). Хотя эта конформация, без сомнения, приводит к отталкиванию (и отталкивание может быть усилено кулоновским взаимодействием электроотрицательных атомов кислорода, см. [47]), тем не менее ее нельзя полностью исключить. Поэтому мы полагаем $\omega_a = \omega$, считая, что $0 < \omega < 1$.

Состояния $g^{\pm}g^{\pm}$ одного и того же знака для пары связей $i-1$, i свободны от перекрытий и на них, вероятно, не очень сильно влияют притяжения. Взаимодействия через четыре связи для соответствующих конформаций пары связей с центром у атома кислорода должны быть весьма малыми. Расчеты показывают [47], что размеры сравнительно мало зависят от параметров ψ. Поэтому можно считать, что $\psi_a = \psi_b = 1$. Следовательно, матрицы статистических весов для цепи ПОМ принимают вид [47]

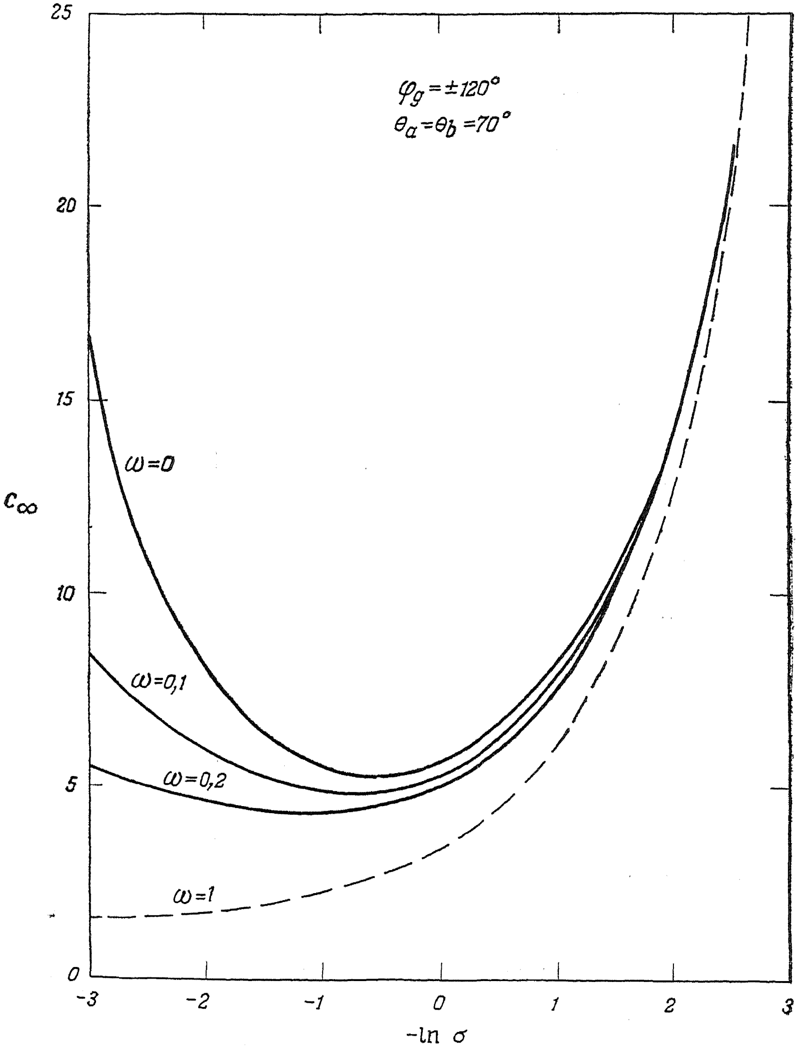
$$\mathbf{U}_a = \mathbf{V}_a\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{U}_b = \mathbf{V}_b\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix}. \tag{5.19}$$

Зависимость от $-\ln\sigma = E_\sigma/RT$ характеристических отношений $C_\infty = (\langle r^2\rangle_0/nl^2)_\infty$, вычисленная с помощью приведенных выше геометрических данных ($\theta_a = \theta_b = 70°$, $\varphi_g = \pm 120°$) и матриц статистических весов (5.19), приведена на фиг. 27 для различных указанных значений ω. Штриховая кривая на фиг. 27 для $\omega = 1$ показывает зависимость характеристического отношения от σ, которая наблюдалась бы в том случае, если бы были разрешены конформации $g^{\pm}g^{\mp}$ около кислорода (т. е. для пар связей, подобных i, $i+1$ на фиг. 26), а соответствующие состояния для связей вокруг CH_2 запрещены (см. $\mathbf{U}_b$). Эта кривая монотонно убывает с ростом σ и для больших значений σ опускается ниже характеристического отношения (приблизительно 2,0) для случая свободного вращения вокруг всех связей. Только в результате устранения конформаций $g^{\pm}g^{\mp}$ для *обоих* типов пар связей получаются большие значения рассчитанного характеристического отношения, когда $\sigma > 1$.

В цепи ПОМ явно выражено преобладание *гош*-конформаций. Если бы эта тенденция осуществлялась независимо от знака и от состояния соседних связей, то она могла бы привести к $C_\infty < 1$, что следует из выражений (1.48) и (3.48). Требования, обусловленные взаимозависимостью соседних связей, согласно которым *гош*-

пары противоположного знака в основном исключаются, приводят к устранению низких значений характеристического отношения [47]. На примере цепи ПОМ хорошо видно большое влияние, оказываемое устранением таких соседних пар связей.

Из фиг. 27 видно, что даже для $\sigma = 1$ характеристическое отношение, описываемое сплошными линиями для нескольких значе-



Фиг. 27. Характеристические отношения C_∞ для цепи ПОМ, вычисленные [47], согласно выражению (4.28), с применением матриц статистических весов (5.19) со значениями ω, указанными на каждой кривой, и $\varphi_g = \pm 120°$.

ний $\omega \ll 1$, значительно превосходит значение (около 2), которое имело бы место для свободного вращения (т. е. для $\sigma = 1$ и $\omega_a = \omega_b = 1$). С возрастанием σ до значений много больше единицы *транс*-изомеры встречаются лишь изредка, преобладающая конформация состоит из последовательности правых и левых спиральных участков $g^+g^+ \ldots g^+$ и $g^-g^- \ldots g^-$ соответственно, разделенных одной или более *транс*-связями или парой $g^\pm g^\mp$ в допустимых количествах. Если σ велико, то последовательность *транс*-связей редко содержит больше одной связи. Знаки закручивания спиральных *гош*-последовательностей не коррелируют, т. е. случайны, если между ними расположены одна или более *транс*-связей. Увеличение σ приводит к увеличению средних длин спиральных последовательностей. Именно это увеличение в основном ответственно за возрастание характеристического отношения в левой части фиг. 27.

Высокая температура плавления (приблизительно 200° С) и являющаяся результатом этого ограниченная растворимость полимера при обычных температурах затрудняют экспериментальное определение молекулярного веса и средних размеров ПОМ. Результаты Кокле и Биллмейера [53] дают значение характеристического отношения при 90° С, приблизительно равное 7,5. Штокмайер и Чен [54] получили значение $10{,}5 \pm 1{,}5$ при 25° С, но в их результате содержится неопределенность, обусловленная методом экстраполяции, примененным для исключения объемных эффектов, которые велики для этого полимера в используемых растворителях. Если считать, что C_∞ находится в интервале 8—10, то, согласно фиг. 27, требуется значение $\sigma > 8$, и для любых разумных значений σ параметр ω не может превышать 0,15. Сочетание $\sigma = 12$ и $\omega = 0{,}05$ согласуется и с приближенным значением C_∞, и с температурными коэффициентами для дипольных моментов низких гомологов (Кубо и др. [49], см. выше). В обоих случаях наблюдения проводились при обычных температурах. Соответствующая энергия *гош*-состояния относительно *транс*-состояния равна $E_\sigma = -RT \ln \sigma \approx -1{,}5$ *ккал/моль*.

В гл. 3, § 7 приведены заселенности поворотных состояний для цепи ПОМ, рассчитанные описанным выше способом. При этом отмечено, что цепь можно рассматривать как последовательность спиральных сегментов, состоящих из *гош*-связей одного и того же знака, средняя длина которых приблизительно равна семи связям [1]).

---

[1]) Тем не менее характеристическое отношение нельзя оценить, исходя только из длин этих сегментов и полагая, что их оси соединены друг с другом, если не учитывать относительного смещения концов осей соседних сегментов и корреляции между их направлениями. Иначе говоря, пространственная конфигурация не может быть правильно описана, как совокупность свободно-сочлененных «связей», представляющих собой оси спиральных сегментов. Как легко показать, структура цепи ПОМ не допускает такого упрощения.

Экспериментальные данные, полученные из разнообразных источников, на которые мы ссылались, несомненно, подтверждают факт значительного преобладания *гош*-конформации над *транс*-конформацией в ПОМ. Следовательно, цепь ПОМ сильно отличается от цепи ПМ. Возрастание доли *гош*-связей, обусловленное возрастанием σ, приводит к увеличению размеров ПОМ и к уменьшению размеров ПМ. Средняя длина цепи ПОМ коррелирует с длиной *гош*-последовательностей; в случае цепи ПМ она зависит от доли *транс*-связей. Поэтому зависимость средней длины от доли p_g *гош*-связей, а следовательно, от σ, противоположна в обоих случаях. При повышении температуры σ должна приближаться к единице. Для цепи ПОМ предсказывается [47] сравнительно большой температурный коэффициент, и в этом отношении цепь ПОМ должна соответствовать цепи ПМ.

§ 8. ПОЛИОКСИЭТИЛЕН

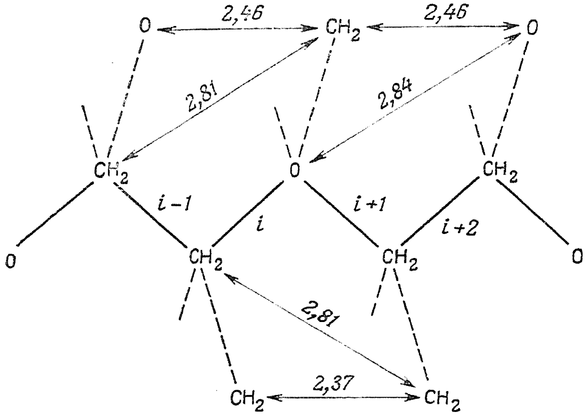
Полиоксиэтиленовая (ПОЭ) цепь $(—CH_2CH_2O —)_x$ представляет собой сравнительно простую структуру, обладающую повторяющейся единицей, состоящей из трех связей. Сравнительно большое количество экспериментальных данных, относящихся к гомологам ПОЭ, усиливает интерес к анализу конфигураций этих цепей. Были определены не только характеристическое отношение и его температурный коэффициент, но имеются также данные о дипольных моментах и их температурных коэффициентах для гомологов в интервале от $x = 1$ до $x = 120$.

В цепь ПОЭ входят две различные связи С — О и С — С. Их длины равны соответственно 1,43 и 1,53 Å [9]. Углы, дополнительные по отношению к валентным углам $\angle$ OCC и $\angle$ COC, почти одинаковы и могут быть аппроксимированы значением $\theta = 70°$, как в случае цепи ПОМ. Поэтому все три формально требуемые матрицы **T** представляют собой одну и ту же функцию угла поворота φ для соответствующей связи.

Основные конформации пар связей в цепи ПОЭ показаны на фиг. 28. Приведенные расстояния вычислены [55] для *гош*-изомеров при $\pm 120°$ для всех связей. Поворот связи С — О или О — С в *гош*-состояние помещает соседние группы CH_2, разделенные тремя связями главной цепи, на расстояние 2,81 Å. Это на 0,22 Å меньше, чем соответствующее расстояние в полиметилене. Следовательно, можно ожидать, что статистический вес σ таких конформаций окажется значительно меньше соответствующего параметра для ПМ (приблизительно 0,5) и, безусловно, значительно меньше единицы. Отталкивания между электрическими диполями связей С — О в этой конфигурации могут еще сильнее уменьшать статистический вес, но этот эффект должен быть малым.

Соответствующий поворот вокруг связи С — С помещает соседние атомы кислорода на достаточное расстояние 2,84 Å, которое

почти в точности равно сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов. На таком расстоянии эти атомы должны притягиваться друг к другу. Однако конформационная энергия, рассчитанная[1]) согласно выражению (5.2), примененному ко всем парам атомов, составляет всего от 0 до —100 *кал/моль* для *гош*-изомера этой связи относительно *транс*-изомера, если соседние связи находятся в *транс*-состоянии. Кулоновские отталкивания, вычисленные из парциальных зарядов



Фиг. 28. Цепь полиоксиэтилена (ПОЭ).

Расстояния вычислены для $l_{C-C} = 1{,}53$ Å, $l_{C-O} = 1{,}43$ Å, $\theta_a = \theta_b = \theta_c = 70°$ и $\varphi_g = \pm 120°$ (ср. фиг. 16 и 26).

атомов кислорода, приводят к повышению энергии *гош*-конформации приблизительно на 500 *кал/моль*. В итоге общая энергия *гош*-конформации оказывается положительной и равной нескольким сотням калорий на моль, и соответствующий статистический вес, который мы обозначим σ', должен быть меньше единицы. Этот результат находится в противоречии с экспериментальными данными [55], приведенными ниже.

Независимо от величины параметров σ и σ' статистические веса для взаимодействий первого порядка, зависящие от поворотов вокруг связей i, $i+1$ и $i+2$, могут быть представлены в виде соответствующих диагональных матриц:

$$\mathbf{D}_a = \mathbf{D}_b = \operatorname{diag}(1, \sigma, \sigma), \qquad \mathbf{D}_c = \operatorname{diag}(1, \sigma', \sigma'). \tag{5.20}$$

Точные положения *гош*-минимумов, конечно, не известны. Так как мы найдем, что $\sigma < 1$ и $\sigma' > 1$, можно ожидать, что *гош*-минимумы для связей С — С соответствуют углам, несколько меньшим чем 120°, а для связей С — С минимумы могут быть расположены

[1] Неопубликованные данные Семлиена и Флори.

при углах, на несколько градусов больших 120°. Мы примем $\varphi_g = \pm 120°$ для всех связей. Аналогично расчетам для ПМ, небольшую ошибку, возникающую при таком выборе, можно включить в значения, полученные для параметров статистических весов, небольшое изменение которых оказывается несущественным.

Взаимодействия второго порядка (т. е. через четыре связи), возникающие при поворотах вокруг пар связей $i-1$, i и $i+1$, $i+2$ и обозначаемые a и c соответственно, одинаковы (см. фиг. 28). Воспользовавшись нештрихованными множителями статистического веса ψ и ω для этих пар связей и штрихованными множителями ψ' и ω' для пар связей, подобных i, $i+1$ (обозначаемых b), мы получаем наиболее общие выражения для статистических весов цепи этого типа:

$$\mathbf{U}_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma\psi \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi' & \sigma\omega' \\ 1 & \sigma\omega' & \sigma\psi' \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_c = \begin{bmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma'\psi & \sigma'\omega \\ 1 & \sigma'\omega & \sigma'\psi \end{bmatrix}. \tag{5.21}$$

В эти матрицы входят шесть параметров.

В конформациях $g^{\pm}g^{\pm}$ одного знака, не показанных на фиг. 28, CH_2 и O находятся на расстоянии 3,38 Å для пары связей $i-1$, i (a) и для пары связей $i+1$, $i+2$ (c); в соответствующих конформациях для пары i, $i+1$ (b) соседние группы CH_2 находятся на расстоянии 3,34 Å. В первых из этих конформаций осуществляется некоторое притяжение; последние конформации могут приводить к небольшому отталкиванию. Ни один из эффектов не является значительным, и расчеты [55] показывают, что численные значения $\langle r^2 \rangle_0$ сравнительно нечувствительны к ψ и ψ' [1]). Следовательно, эти параметры можно положить равными единице.

В парах $g^{\pm}g^{\mp}$ (a) и (c) CH_2 и O находятся на расстоянии 2,46 Å (фиг. 28). Сравнительно небольшое стерическое перекрытие C с O и H с O на этом расстоянии может быть значительно уменьшено изменением одного из углов внутреннего вращения, как это имело место в случае ПМ (см. фиг. 14 и 15). Поэтому значение ω должно

[1]) Дипольный момент заметно зависит от ψ, хотя мало зависит от ψ' (Марк, частное сообщение). Предположение о том, что все зависящие от конфигурации свойства не чувствительны к параметрам ψ, не является оправданным.

быть больше нуля, хотя оно может быть заметно меньше единицы. Поэтому мы не пренебрегаем ω, считая, что $0 < \omega < 1$. Конформации $g^{\pm}g^{\mp}$ для пары i, $i+1$ (b) приводят к недопустимому расстоянию между двумя группами CH_2, равному 2,37 Å, что значительно меньше расстояния (2,69 Å) в соответствующих конформациях ПМ Следовательно, можно положить $\omega' = 0$.

Исходя из этих соображений, можно упростить общие выражения (5.21) и привести их к виду [55]

$$\mathbf{U}_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U}_c = \begin{bmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 1 & \sigma' & \sigma'\omega \\ 1 & \sigma'\omega & \sigma' \end{bmatrix}. \tag{5.22}$$

В эти матрицы входят три параметра. Согласно этой схеме, были рассчитаны средние квадраты размеров цепи [55] и дипольные моменты [57]; при этом использовались приведенные выше геометрические параметры и значение 0,99 D для дипольного момента m связи С — О. Размеры цепи [55] оказались чувствительными к значению σ' и сравнительно мало зависящими от σ. Дипольный момент оказался почти в 20 раз более чувствительным к σ, чем $\langle r^2 \rangle_0$. Для одновременного согласия с опытными значениями температурного коэффициента $\langle r^2 \rangle_0$ и его характеристического отношения необходимо, чтобы ω было больше нуля.

В табл. 7 приведены значения параметров, соответствующие оптимальному согласию с опытными данными по характеристическому отношению (табл. 1), с отношением среднего квадрата дипольного

Таблица 7

Параметры полиоксиэтилена [55, 57]

Энергия, *кал/моль*	Статистические веса при 60° С
$E_\sigma = 900$ (± 70)	$\sigma = 0{,}26$ ($\pm 0{,}03$)
$E_{\sigma'} = -430$ (± 70)	$\sigma' = 1{,}90$ ($\pm 0{,}2$)
$E_\omega = 350$ (± 200)	$\omega = 0{,}60$ ($\pm 0{,}2$)

момента $\langle\mu^2\rangle/nm^2$ и с температурными коэффициентами этих величин (табл. 2). В табл. 8 вычисленные значения сравниваются с опытом. Согласие очень хорошее. Разность между вычисленным температурным коэффициентом для $\langle r^2\rangle_0$ и наблюдаемым значением приблизительно равна $0{,}1\cdot10^{-3}$ *град*$^{-1}$, т. е. она не очень существенна

Таблица 8

Сравнение вычисленных значений
и экспериментальных результатов для цепей ПОЭ

	Температура, °С	Вычисления [55, 57]	Эксперимент
$\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty$	40	4,0	4,0 (±0,4) [55]
$\frac{d\ln\langle r^2\rangle_0}{dT}\times10^3$, *град*$^{-1}$	60	0,12	0,23 (±0,02) [55]
$\left(\frac{\langle\mu^2\rangle}{nm^2}\right)_\infty$	25	0,58	0,58 [58]; 0,62 (20°) [59]
$\left(\frac{d\ln\langle\mu^2\rangle}{dT}\right)_\infty\times10^3$, *град*$^{-1}$	25	1,7	2,0 [60]
$\left(\frac{\partial\ln\langle\mu^2\rangle}{dT}\right)_\infty\times10^3$, *град*$^{-1}$	25	2,5	2,6 [59]

и может быть уменьшена уточнением параметров [57]. Сравнительно большой положительный температурный коэффициент, вычисленный для среднего квадрата дипольного момента, находится в согласии с экспериментальными измерениями [59, 60].

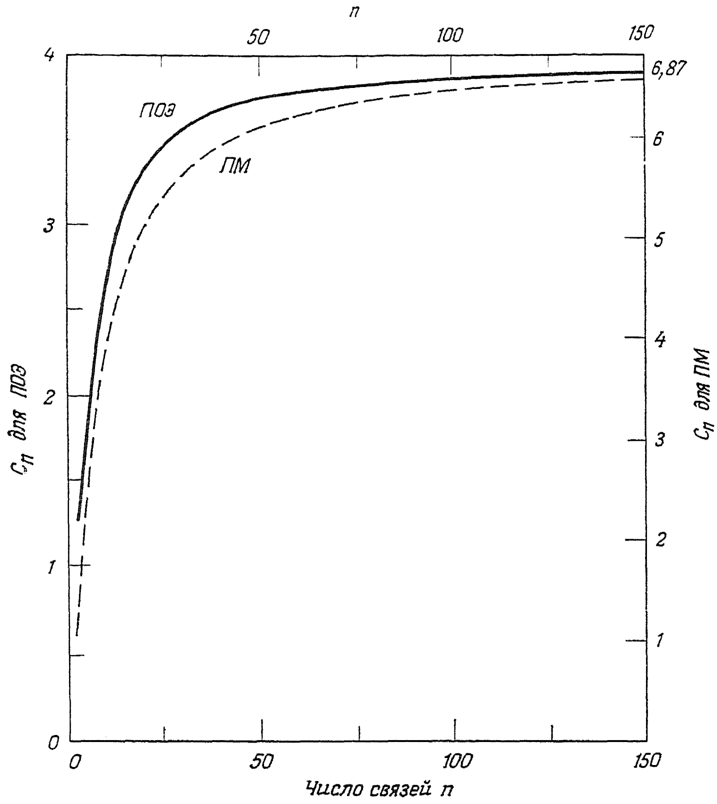
На фиг. 29 приведена зависимость от $n = 3x$ характеристического отношения для $HO(-CH_2CH_2O-)_xH$, вычисленная с помощью параметров табл. 7. Для сравнения штриховой линией показана соответствующая кривая для полиметилена. Характеристическое отношение для ПОЭ сходится более быстро с ростом n, чем соответствующая кривая для ПМ.

На фиг. 30 сплошная линия изображает зависимость от степени полимеризации x отношения среднего квадрата дипольного момента $\langle\mu^2\rangle/nm^2$, рассчитанного аналогичным образом для гомологического ряда ПОЭ с конечными гидроксильными группами. В этих расчетах для конечных цепей, у которых моменты концевых связей отличаются от внутренних моментов, применялись дипольные моменты связей $m_{C-O} = 0{,}99$ D и $m_{H-O} = 1{,}7$ D (с учетом зависимости знака от направления связи в цепи). Величина nm^2 в знаменателе отношения дипольного момента представляет собой сумму квадратов отдельных дипольных моментов в молекуле. Максимум, имеющийся на экспериментальной кривой в области $x = 4$, воспроизводится

расчетом. Штриховая кривая относится к гомологам ряда

$$C_2H_5O(-CH_2CH_2O-)_xC_2H_5,$$

обладающим на концах этиловыми группами. В этом случае согласие для низших членов ряда также удовлетворительное.

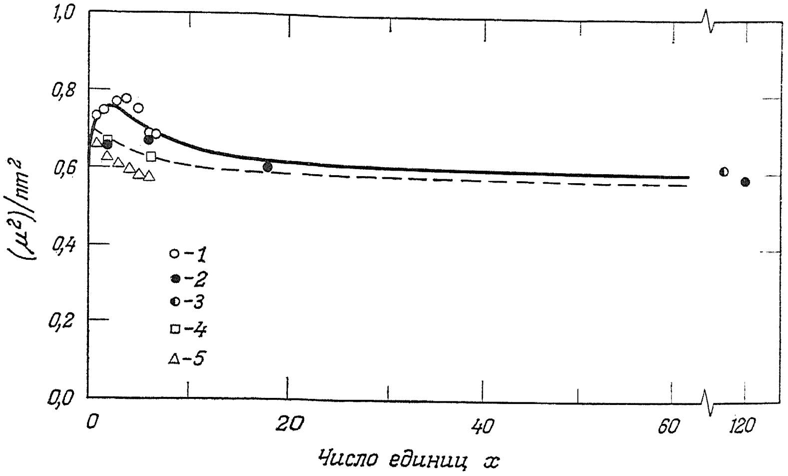


Ф и г. 29. Характеристическое отношение C_n, вычисленное как функция длины цепи n.

Сплошная кривая — $HO(-CH_2CH_2O-)_{n/3}-H$, штриховая кривая — полиметилен [57]. Верхняя граница фигуры — асимптота обеих кривых.

Рассмотрение, проведенное на основе поворотно-изомерного приближения, позволило получить хорошую корреляцию между данными о размерах цепей и данными о дипольных моментах. Необходимые для этого статистические веса согласуются с другими косвенными данными. Прежде всего они качественно согласуются с конформацией, найденной для кристаллического ПОЭ. Согласно Тадокоро [62], эта конформация представляет собой спираль 7_2, описываемую как

$(ttg)_x$, т. е. связи С — О и О — С близки к *транс*($\varphi = -8°$)-, а связи С — С близки к *гош*($\varphi = 115°$)-состояниям. Наличие этой конформации в кристалле согласуется с $\sigma < 1$ и $\sigma' > 1$, полученными при анализе свойств статистического клубка. Энергия E_σ



Фиг. 30. Отношения дипольных моментов при 25°, вычисленные [57] как функции степени полимеризации x с применением параметров, приведенных в табл. 7.

Сплошная кривая —$HO(-CH_2CH_2O-)_xH$, штриховая кривая— $C_2H_5O(-CH_2CH_2O-)_x C_2H_5$. Опытные данные для первого ряда: *1* — Учида и др. [61]; в диоксане при 20° С; *2* — Маршаль и Бенуа [58]; в бензоле при 25° С; *3* — Бэк и др. [59]; в бензоле при 20° С. Данные для второго ряда: *4* — Маршаль и Бенуа [58]; в бензоле при 20° С; *5* — Котера и др. [60]; в бензоле при 25° С.

взаимодействий двух групп CH_2, разделенных тремя связями, приблизительно в два раза превышает соответствующую энергию в случае ПМ, где это расстояние на 0,22 Å больше; при этом в обоих случаях $\varphi_g = \pm 120°$ (см. фиг. 16 и 28). В конформации, образованной тремя связями и соответствующей σ', два атома кислорода находятся на расстоянии 2,84 Å, которое слегка превышает сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов, и на 0,09 Å больше соответствующего расстояния CH_2 . . . O в *гош*-конформации ПОМ (см. фиг. 26). Как отмечалось выше, кулоновское отталкивание приводит к $E_{\sigma'} > 0$ и соответственно к $\sigma' < 1$. Опытные данные решительно свидетельствуют об обратном, т. е. что σ', несомненно, больше единицы; в противном случае нельзя объяснить ни характеристическое отношение размеров цепи, ни дипольный момент молекулы.

Эти данные о взаимодействии O . . . O (через три связи) в ПОЭ, обеспечивающем преобладание *гош*-формы, несмотря на кулоновские отталкивания, напоминают о неожиданно большом отрицатель-

ном значении энергии взаимодействия O ... CH_2 в ПОМ. Эти поразительные отклонения от значения конформационных энергий, полученных обычными методами для этих двух цепных молекул, могут быть связаны друг с другом. Можно сделать вывод, подкрепляемый данными, приведенными в следующем параграфе, что атом кислорода, присоединенный единичной связью, понижает энергию *гош*-конформации, которая становится более выгодной, чем *транс*-конформация. Из данных по микроволновым спектрам *н*-фторпропана [63] следует, что для этого соединения энергия *гош*-конформации меньше, чем *транс*-конформации на 500 ± 300 *кал/моль*, и это свидетельствует о том, что фтор в качестве заместителя может действовать таким же образом. Подобные явления могут быть связаны с недостаточно хорошо понимаемыми в настоящее время свойствами тормозящих потенциалов. Однако характер поведения одинаков для рядов близких молекул. Таким образом, анализ зависящих от конформации свойств цепных молекул позволяет оценивать некоторые характеристики потенциалов внутреннего вращения.

§ 9. ВЫСШИЕ ПОЛИОКСИАЛКАНЫ

Марк [59, 64, 65] исследовал следующие высшие аналоги ПОМ и ПОЭ, а именно политриметиленоксид $[-(CH_2)_3-O-]_x$ и политетраметиленоксид $[-(CH_2)_4-O-]_x$, которые мы обозначим $ПОМ_3$ и $ПОМ_4$ соответственно. На фиг. 31 и 32 показана структура этих цепей и приведены параметры, применяемые для их описания. Параметры первого порядка σ указаны над схемой, а параметры второго порядка (ω) — под схемой. Параметры ω относятся к двум связям, примыкающим с обеих сторон к указанному атому или группе. Одинаково обозначенные параметры на обеих диаграммах должны быть приблизительно эквивалентными, и мы будем считать их такими. Равенство нулю различных ω, кроме ω' и ω'', обусловлено стерическим перекрытием в конформациях $g\pm g^{\mp}$ для указанных пар связей. Элементы для всех необходимых матриц статистических весов определяются приведенными параметрами (все ψ приравнены единице). Структура этих матриц вполне очевидна, и поэтому мы их не приводим.

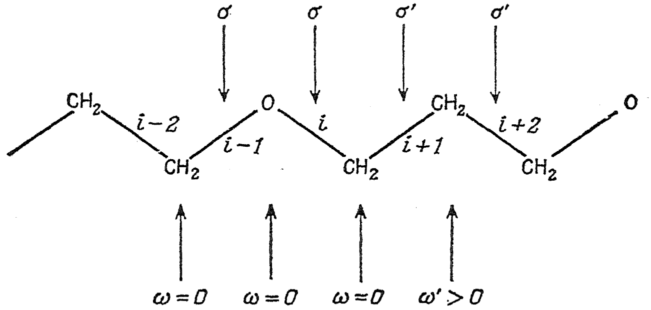
В табл. 9 даны конформационные энергии и соответствующие статистические веса, выбранные Марком [64, 65] на основе анализа межатомных расстояний, учета полярных взаимодействий парциальных зарядов и сравнения с соответствующими значениями для ПОЭ и ПОМ. Параметр σ соответствует σ для ПОЭ, поэтому энергии E_σ приписано то же значение. Марк [64] пришел к заключению, что энергия $E_{\sigma'}$, так же как и $E_{\sigma'}$ для ПОМ, должна быть отрицательной, но ее значение меньше из-за большего расстояния между O и CH_2 в *гош*-форме и из-за меньшего парциального заряда на CH_2. Эти доводы не очень убедительны; правильность выбранных значе-

Таблица 9

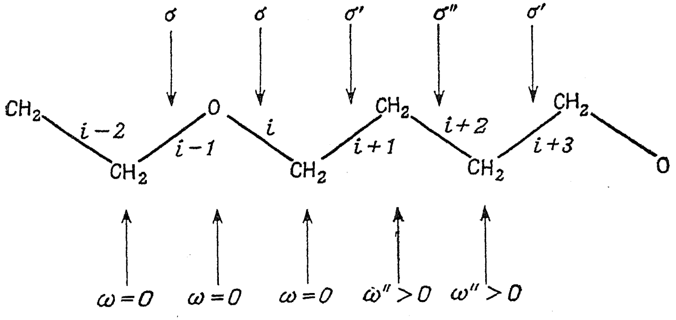
Параметры для политриметиленоксида и политетраметиленоксида [64, 65]

Энергия, *кал/моль*	Статистические веса (20—25° С)
$E_{\sigma}=900$ (как для ПОЭ)	$\sigma=0{,}21$
$E_{\sigma'}=-200$ (± 200)	$\sigma'=1{,}4$ ($\pm 0{,}5$)
$E_{\sigma''}=500$	$\sigma''=0{,}43$
$E_{\omega}'=250$ (± 220)	$\omega'=0{,}65$ ($\pm 0{,}3$)
$E_{\omega''}=340$ (± 250)	$\omega''=0{,}55$ ($\pm 0{,}3$)

ний σ' в табл. 9 должна быть установлена сравнением с опытными данными. Параметр σ'' должен быть близок к σ для ПМ, хотя и несколько меньше его вследствие небольших отталкиваний парциальных зарядов в $ПОМ_4$; он был выбран на основе этих соображений. В состояниях $g^{\pm}g^{\mp}$ связей $i+1$, $i+2$ в $ПОМ_3$ два атома кислорода располагаются близко друг к другу, но из-за небольшого ван-дер-ваальсова радиуса кислорода между ними не возникает стерического



Фиг. 31. Цепь политриметиленоксида.



Фиг. 32. Цепь политетраметиленоксида.

перекрытия. Электростатические отталкивания могут приводить к положительной энергии, хотя и небольшой. Состояния $g^{\pm}g^{\mp}$ для пар связей $i+1$, $i+2$ или $i+2$, $i+3$ для $ПОМ_4$ приводят к небольшому перекрытию CH_2 с O, которое, однако, может быть частично уменьшено кулоновскими взаимодействиями, в данном случае приводящими к притяжению.

В табл. 10 приведены результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными. Границы изменения вычисленных величин соответствуют интервалам изменения параметров в табл. 9. В области имеющихся опытных данных согласие удовлетворительное.

Таблица 10

Сравнение вычисленных и измеренных значений для $ПОМ_3$ и $ПОМ_4$*

	$ПОМ_3$ (25° C)		$ПОМ_4$ (20° C)	
	вычисленное значение [65]	измеренное значение	вычисленное значение [64]	измеренное значение
$\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty$	От 3,4 до 4,3	≈4,2 [66]	От 4,6 до 5,3	4,8 [64, 67]
$\frac{d\ln\langle r^2\rangle_0}{dT}\cdot 10^3$, *град*$^{-1}$	От 0,1 до 0,9		От —1,3 до —1,2	—1,33 [59]
$\left(\frac{\langle \mu^2\rangle}{nm^2}\right)_\infty$	0,47		От 0,5 до 0,6	0,59 [59]
$\frac{d\ln\langle \mu^2\rangle}{dT}\cdot 10^3$, *град*$^{-1}$	1,4		От 1,0 до 1,5	2,7 [59]

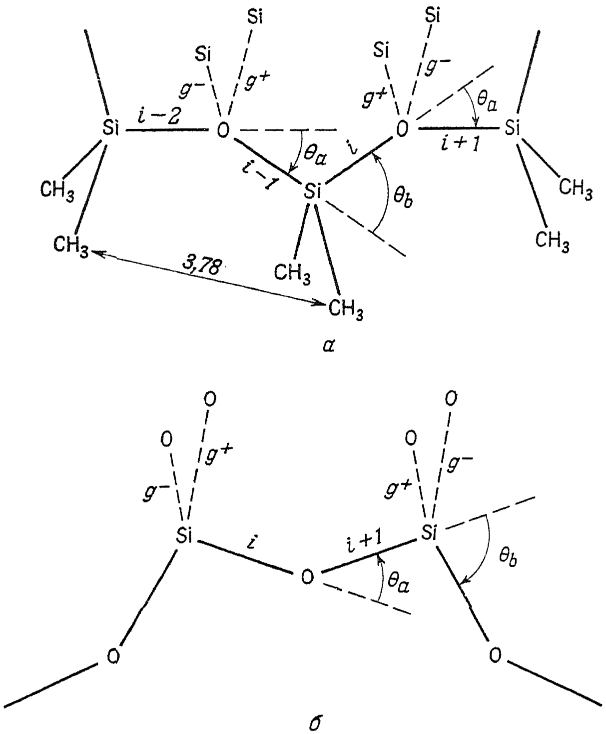
* Все расчеты проведены с использованием геометрических параметров, приведенных в § 7, и статистических весов из табл. 9.

Преимущественные *гош*-конформация связи С — С с присоединенным атомом кислорода и *транс*-конформация связей О — С и С — О подтверждаются наличием в устойчивой ромбической кристаллической форме цепи $ПОМ_3$ спирального участка $ttg^{\pm}g^{\pm}$, состоящего из связей с i — 1-й по $i+2$-ю (см. фиг. 31) [68]. Имеются еще две кристаллические формы $ПОМ_3$. Они характеризуются конформациями $tttg^{\pm}$ и $tttt$ [68]. Согласно данным Марка, внутримолекулярные энергии этих конформаций должны быть лишь не на много выше энергии для $ttg^{\pm}g^{\pm}$.

Конформациями $ПОМ_4$ с наименьшей энергией являются $ttg^{\pm}tg^{\pm}$ и $ttg^{\pm}tg^{\mp}$. Однако они мало отличаются от более симметричной формы $ttttt$, которая преобладает в устойчивой кристаллической модификации [68], что, возможно, связано с более эффективной упаковкой в решетке.

§ 10. ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН

Эта цепь $[— Si(CH_3)_2 — O —]_x$, показанная на фиг. 33, отличается от рассмотренных выше тем, что в ней следующие друг за другом валентные углы сильно различаются. С погрешностью 1—2° $\theta_a = 37°$ у атома кислорода и $\theta_b = 70°$ у атома кремния [9, 69].



Ф и г. 33. Конформации цепи ПДМС: *а* — повороты с центром у Si; *б* — повороты с центром у O.

Приведены расстояния между группами для различных конформаций.

В результате в плоской *транс*-конформации отсутствует прямолинейная ось. Вместо этого она замыкается на себя приблизительно через одиннадцать единиц. Это становится очевидным, если продолжить диаграммы на фиг. 33. Безусловно, силоксановая цепь является гибкой в том смысле, что она может принимать множество конфигураций, и, во всяком случае, маловероятно, что плоская структура сохраняется для такого числа единиц. Поэтому можно отказаться от представления о циклическом характере плоской конформации полидиметилсилоксана (ПДМС), как не соответствующего действительности. Однако мы обнаружим, что это свойство является ключом

к пониманию его конфигурации. Бирштейн, Птицын и Соколова [70] первые указали на важность неравенства углов θ_a и θ_b в этой связи.

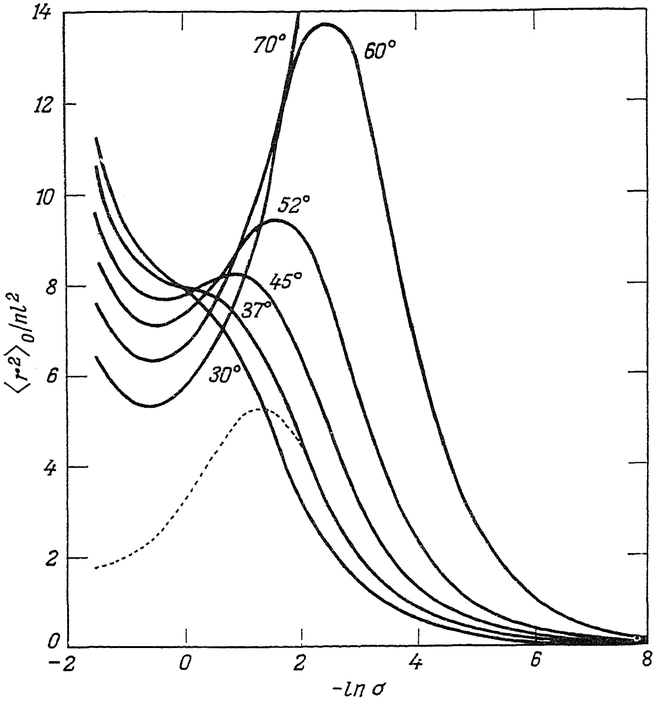
На фиг. 33 показаны плоская и *гош*-конформации. Сравнительно большая длина связей Si — O и Si — C (1,64 и 1,90 Å соответственно [9]) предотвращает стерические затруднения, которые бы возникали в противном случае. Собственный барьер внутреннего вращения вокруг связи Si — O, вероятно, порядка RT при обычной температуре [71]. Поэтому поворотно-изомерные состояния определяются недостаточно четко, и модель дискретных состояний применяется в основном для аппроксимации конфигурационного интеграла (см. гл. 3). В этих условиях выбираются поворотные изомеры, симметрично расположенные через равные интервалы (120°) относительно *транс*-изомера.

В *транс*-конформации соседние метильные группы, расположенные по одну сторону плоскости, находятся на расстоянии 3,78 Å друг от друга. Они должны притягиваться, хотя и незначительно, если их взаимодействие оценить методами, описанными в § 1. Группы, расположенные по обе стороны плоскости, находятся друг от друга на расстоянии 4,88 Å, при котором заметные взаимодействия отсутствуют. *Гош*-поворот ликвидирует одну из пар CH_3 . . . CH_3, заменяя ее на CH_3 . . . O с расстоянием между CH_3 и O, соответствующим предельному радиусу притяжения для такой пары. Оценки [72] дают значение 0,37 для частично ионного характера связи Si — O. Таким образом, электростатические взаимодействия могут давать заметный вклад в энергию. Однако притяжение между парциальными зарядами, приписанными паре атомов кислорода и кремния, разделенной тремя скелетными связями, оказывается в основном скомпенсированным отталкиваниями между другими атомными парами, на которые влияет этот поворот. Как и выше, σ обозначает статистический вес, связанный с поворотом одной скелетной связи, когда ее соседи находятся в *транс*-положении.

В конформации $g^{\pm}g^{\mp}$ для пары связей, расположенных по обе стороны от кремния (связи $i-1$ и i на фиг. 33, *а*), соседние атомы кремния находятся на расстоянии 4,29 Å и примыкающие метильные группы сильно перекрываются. Следовательно, эту конформацию можно исключить из рассмотрения. В конформации $g^{\pm}g^{\pm}$ расстояние Si . . . Si равно 4,62 Å, и небольшие стерические перекрывания примыкающих метильных групп легко уменьшаются некоторым изменением валентных углов, что очевидно из рассмотрения моделей. Поскольку точное взвешивание этих состояний $g^{\pm}g^{\pm}$ несущественно, достаточно принять [69]

$$U_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix}. \qquad (5.23)$$

Расстояние 3,69 Å между выходящими из плоскости атомами кислорода, показанными на фиг. 33, *б* для конформации g^+g^- пары связей i, $i+1$, значительно больше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Тем не менее кулоновское отталкивание между их парциальными зарядами может дать вклад до 1000 *кал/моль* [69]. С другой стороны, одна из близко расположенных пар $CH_3 \ldots CH_3$



Фиг. 34. Характеристическое отношение C_∞ для цепи ПДМС как функция от $-\ln \sigma$ для разных углов θ_a (по Флори и др. [69]).

$\omega = 0$. Пунктирная кривая вычислена для независимых поворотов связей с $\theta_a = 37°$ и $\theta_b = 70°$.

сохраняется в этой конформации. В результате двух *гош*-поворотов исключается только одна такая пара. Это должно увеличивать ω; очевидно, этот параметр не может быть исключен. Следовательно,

$$U_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix}. \qquad (5.24)$$

На фиг. 34 показаны результаты расчетов, иллюстрирующих влияние неравенства связей на C_∞ [69]. Здесь параметр ω полагался

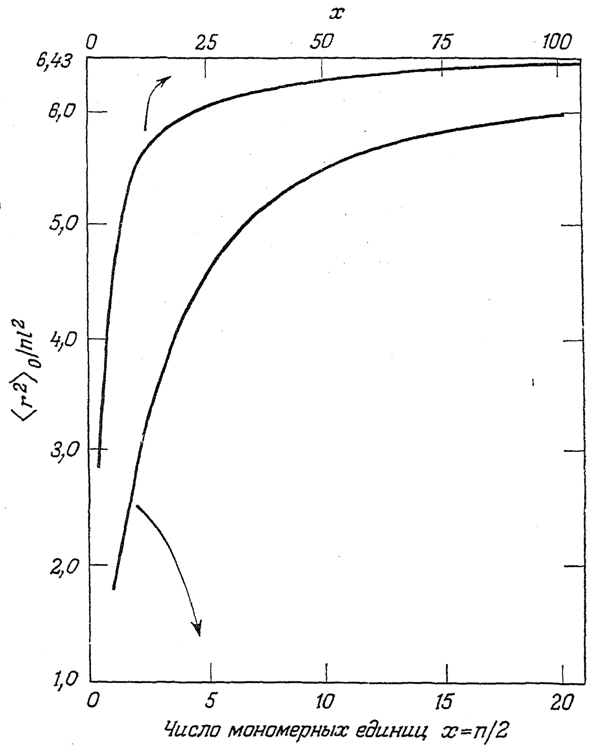
равным нулю, что приводит к равенству $\mathbf{U}_a$ и $\mathbf{U}_b$. Для углов $\theta_a \neq 70°$ характеристическое отношение стремится к нулю, когда σ стремится к нулю, т. е. когда цепь принудительно принимает плоскую циклическую форму. Для углов $40° < \theta_a < 70°$ кривая проходит через максимум, вне которого при дальнейшем уменьшении σ она спадает монотонно. Для $\theta_a < 40°$ максимум отсутствует и характеристическое отношение уменьшается с ростом $-\ln\sigma$ во всем интервале σ. Поскольку σ должно стремиться к единице с повышением температуры, уменьшение характеристического отношения с уменьшением σ указывает на положительный температурный коэффициент, который вследствие этого является прямым результатом неравенства $\theta_a \neq \theta_b$.

Наклон кривой для $\theta_a = 37°$ в точке, где $\langle r^2 \rangle_0/nl^2 = 6{,}2$ (6,2 — экспериментальное значение $\langle r^2 \rangle_0/nl^2$ приблизительно при 70° С, см. табл. 1), дает температурный коэффициент, завышенный примерно в два раза. Рассчитанный температурный коэффициент уменьшается, если взять $\omega > 0$. Положив $\sigma = 0{,}29$ и $\omega = 0{,}20$ при 70° С, мы воспроизведем как экспериментальный температурный коэффициент $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ *град*$^{-1}$, так и характеристическое отношение. Эти значения соответствуют $E_\sigma = 850$ и $E_\omega = 1100$ *кал/моль* [69].

Значение E_σ оказывается неожиданно большим. Рассмотрение структуры показывает возможность незначительного преобладания плоской *транс*-конформации, но, исходя лишь из обычных оценок нековалентных внутримолекулярных взаимодействий, такого большого расхождения ожидать нельзя. Анализ кристаллической структуры в кристаллическом ПДМС (растянутом при —90° С), проведенный Дамяшуном [73], обнаружил вытянутую спиральную конформацию, предположительно спираль 6_1, у которой проекция связи Si — O на ось спирали равна лишь 0,69 Å. Такая спираль может быть получена поворотами φ приблизительно на 35—40° вокруг каждой скелетной связи, о чем свидетельствует расчет, проведенный методами Симаноучи и Мидзусимы [74]. Таким образом, оказывается, что конформация, принимаемая ПДМС в кристаллическом состоянии, отклоняется от неприемлемой плоской формы лишь в пределах, необходимых для удовлетворения стерических требований, накладываемых входящими в это соединение группами. Исходя из того, что конформация в кристалле соответствует форме с наименьшей энергией, результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают вывод, что *транс*-конформация обладает низкой энергией.

На фиг. 35 приведена зависимость характеристического отношения C_n для ПДМС от степени полимеризации $x = n/2$, рассчитанная с помощью выражения (4.28) с применением приведенных выше параметров. Две кривые относятся к разным масштабам по оси абсцисс, показанным вверху и внизу. Они соединяют точки для гомологов, обладающих четным числом связей и оканчивающихся на обоих концах атомами кремния. Точки, соответствующие гомологам с нечетным числом связей, оканчивающимся на одном конце Si и на дру-

гом конце О, лежат на кривой, проходящей несколько ниже (эта кривая не показана) [76]. Верхняя граница чертежа соответствует предельному значению $C_\infty = 6{,}43$. Сходимость C_n с ростом n несколько быстрее, чем для ПМ (ср. фиг. 20, сплошная кривая).



Фиг. 35. Характеристическое отношение $C_n = \langle r^2\rangle_0/nl^2$ для цепей ПДМС $CH_3 - [Si(CH_3)_2 - O -]_{n/2} - Si(CH_3)_3$ (r отсчитывается от конечных атомов Si) [76].

Кривые рассчитаны с параметрами, приведенными в тексте. Верхняя и нижняя шкалы по оси абсцисс относятся к разным кривым.

Растворитель влияет на невозмущенные размеры цепи ПДМС в гораздо большей степени, чем это имеет место в случае ПМ и других неполярных полимеров. Во фторированном растворителе с низкой энергией когезии и малой диэлектрической постоянной C_∞ оказывается равным 7,6 (табл. 1). Полярность связи Si — O, а также, возможно, Si — C способствует более высокой чувствительности этой цепи к среде [69]. Нужно иметь в виду возможность таких эффектов, особенно если цепь характеризуется высокой полярностью или обладает полярными заместителями.

Полидиметилсилоксан может содержать как циклические полимеры

$$\left[\!-\mathrm{Si(CH_3)_2{-}O}-\right]_x$$

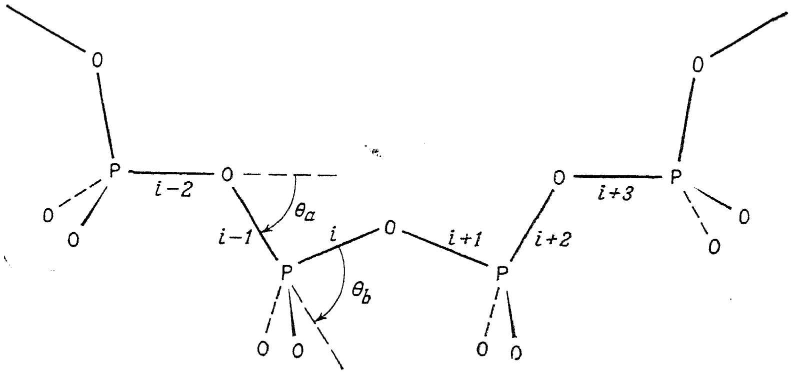
так и линейные. Равновесие между различными линейными и циклическими видами может быть установлено под влиянием кислотных или основных катализаторов обмена связей Si — O. Применяя хроматографические методы, Браун и Слусарчук [75] определили равновесную концентрацию циклических силоксанов от $x = 4$ до примерно 200. Циклизация зависит, конечно, от нахождения атомов, разделенных x связями, в положении, благоприятном для образования связи и, следовательно, для замыкания кольца. Вероятность такой ситуации в первом приближении зависит от $\langle r_x^2 \rangle_0$ (см. приложение Г) [46, 47]. Таким образом, равновесные концентрации различных циклических видов связаны с геометрией и конфигурационной статистикой цепи. Поскольку равновесная степень циклизации может быть установлена в концентрированных растворах или в блочном полимере, исследование равновесной смеси дает информацию о конфигурационных свойствах цепи в концентрированной среде и, следовательно, в условиях, отличных от разбавленного раствора, в котором обычно производятся измерения размеров макромолекулы.

Теория макроциклизации, предложенная Якобсоном и Штокмайером [46], изложена в приложении Г и применена там же к ПДМС [76]. Расчеты, выполненные на основе опытного характеристического отношения, определенного в разбавленном растворе, находятся в хорошем согласии с наблюдаемой равновесной циклизацией. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, что конфигурация цепи ПДМС в концентрированных растворах и в блочных полимерах в отсутствие разбавителя близка к конфигурации невозмущенной цепи в разбавленном растворе [76].

§ 11. ПОЛИФОСФАТНАЯ ЦЕПЬ [77]

Линейная полифосфатная (ПФ) цепь, схематически изображенная на фиг. 36, в некоторых отношениях напоминает цепь ПДМС. Повторяющаяся единица состоит из двух связей; чередующиеся скелетные атомы имеют два одинаковых заместителя; промежуточными скелетными атомами являются атомы кислорода; валентные углы не равны, т. е. $\theta_a = 50°$ (у кислорода) и $\theta_b = 78°$ (у фосфора). С другой стороны, геометрические параметры несколько отличаются ($l_{\mathrm{P-O}} = 1{,}62$ Å для скелетных связей и 1,48 Å для боковых связей [77]). Чрезвычайно важно, что каждое звено цепи ПФ обладает электронным зарядом. Поэтому возникают большие кулоновские

взаимодействия, однако их радиус действия ограничен экранированием, создаваемым солью с довольно высокой ионной силой, которая присутствует в водных средах, применяемых для проведения опытов в Θ-точке или вблизи нее [78]. Поэтому область сильных кулоновских взаимодействий ограничена расстояниями порядка нескольких



Фиг. 36. Полифосфатная цепь.

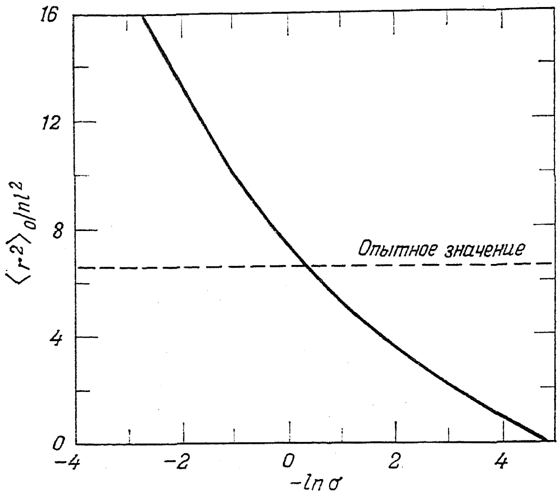
ангстрем. Как и связи в ПДМС, скелетные связи P — O, по-видимому, свободны от больших собственных потенциалов. Поэтому доминирующими должны быть стерические и электростатические взаимодействия. Схема с тремя изомерами ($\varphi = 0$ и $\pm 120°$) применяется нами лишь как способ аппроксимации непрерывного интервала доступных углов внутреннего вращения.

Анализ расстояний между валентно не связанными атомами [77] показывает, что стерическое перекрытие отсутствует в интервале φ_i от 0 до 2π в случае поворота *только вокруг одной связи* при сохранении ее соседями *транс*-конформации ($\varphi = 0$). Кроме того, оценки электростатической энергии, достигающей больших значений, обнаруживают, что она очень мало зависит от φ_i [77]. Одновременные повороты противоположного знака вокруг пары связей $i-1$, i на фиг. 36 приводят к значительным стерическим перекрытиям; повороты одного знака (например, $g^{\pm}g^{\pm}$) хотя и разрешены стерически, но приводят к сильным кулоновским отталкиваниям. Таким образом, матрица статистических весов для этой пары связей имеет вид

$$\mathbf{U}_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad (5.25)$$

причем можно ожидать, что σ окажется порядка единицы.

Повороты вокруг пары связей i, $i+1$, присоединенных к кислороду, приводят к меньшим стерическим конфликтам. Однако поворотам противоположного знака препятствуют сильные электростатические отталкивания. Повороты одного знака ($g^{\pm}g^{\pm}$) приводят



Фиг. 37. Характеристическое отношение для полифосфатной цепи, вычисленное с помощью матриц статистических весов U_a и U_b [выражения (5.25) и (5.26)] с $\psi = 0$ [77].

к меньшим отталкиваниям, которых тем не менее достаточно для уменьшения ψ до значений порядка 10^{-2}. Мы получаем соответственно [77]

$$\mathbf{U}_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & 0 \\ 1 & 0 & \sigma\psi \end{bmatrix}. \qquad (5.26)$$

В удовлетворительном приближении мы можем положить $\psi = 0$, что дает $\mathbf{U}_b = \mathbf{U}_a$.

Результаты расчетов [77] характеристического отношения, проведенных на этой основе ($\psi = 0$), показаны на фиг. 37. Введение отдельной матрицы $\mathbf{U}_b$ с $\psi \leqslant 0{,}10$ оказывает лишь незначительное влияние на ход кривой [77]. Сравнение с экспериментальными данными Штраусса и др. [78] (см. табл. 1) подтверждает, что $\sigma \approx 1$, как и ожидалось [1]).

[1]) Рассмотрение цепи на основе двух состояний — *транс* ($\varphi = 0$) и *цис* ($\varphi = 180°$) — дает в такой же мере удовлетворительные результаты [77]. Тогда $\mathbf{U}_a = \mathbf{U}_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

Цепь ПФ, по-видимому, является такой цепью, в которой для изолированной связи разрешены основные повороты (например, *гош*- или даже *цис*-повороты), но в которой в значительной мере запрещены одновременные повороты двух последовательных связей независимо от их знака.

§ 12. ПОЛИАМИДЫ И ПОЛИЭФИРЫ

Рассмотрим теперь полиамиды и полиэфиры типа

$$[-NH(CH_2)_\eta CO-]_x \qquad \text{A-I},$$

$$[-NH(CH_2)_\eta NH-CO(CH_2)_{\eta'}CO-]_x \qquad \text{A-II},$$

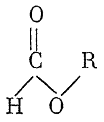
$$[-O(CH_2)_\eta CO-]_x \qquad \text{E-I},$$

$$[-O(CH_2)_\eta O-CO(CH_2)_{\eta'}CO-]_x \qquad \text{E-II},$$

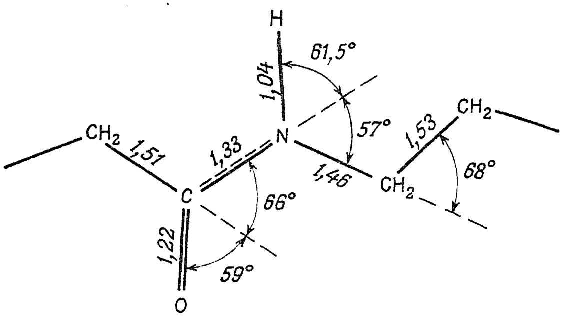
состоящие из полиметиленовых последовательностей, соединенных амидными и эфирными группами.

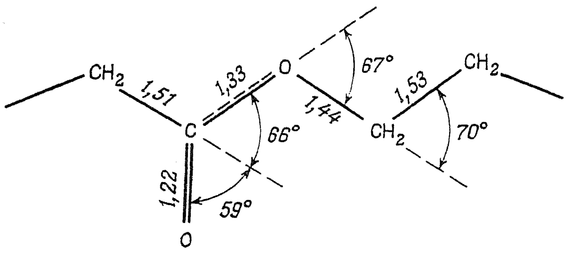
Эти полимеры представляют собой образцы цепей, в которых взаимная зависимость углов внутреннего вращения имеет место только между связями, заключенными в пределах данной повторяющейся единицы. Жесткость амидной и эфирной групп обеспечивает независимость поворотов связей, примыкающих с обеих сторон к этим группам. Поэтому применимы методы, изложенные в гл. 4, § 6. Наиболее интересными представляются цепи, в которых количества η и η' метиленовых групп равны по крайней мере двум. Полипептиды, состоящие из α-аминокислотных остатков (тип А-I) с $\eta = 1$, рассматриваются в гл. 7.

Как амидная, так и эфирная группы плоские и находятся в основном в *транс*-конформации, как показано на фиг. 38. То, что эти группы плоские, является следствием частично двойного характера связей CO — NH и CO — O. Это проявляется в уменьшении длин этих связей от 1,46 до 1,33 Å в амидах и от 1,44 (или 1,43) до 1,33 Å в эфирах [9]. Таким образом, вполне очевидна значительная степень двусвязности в обеих группах, хотя в эфирах она проявляется в несколько меньшей степени. Различные исследования — кристаллографические, спектроскопические, по электронной дифракции в газах, проведенные в основном для низкомолекулярных аналогов,— подтверждают плоское строение этих групп. Наиболее определенными являются данные микроволновой спектроскопии, которые, однако, ограничены простейшими аналогами. Было показано [79], что формамид плоский, а метилформат [80] и этилформат [81] находятся главным образом в конформации



в которой R (т. е. метил или этил) и кислород карбонила расположены по одну сторону эфирной связи. Учитывая структуру главной цепи высших гомологов, изображенную на фиг. 38, мы обозначим





Фиг. 38. Геометрические параметры для амидной (*а*) и эфирной (*б*) групп. Длины связей даны в ангстремах вдоль каждой связи. Эти значения применялись в описанных в тексте расчетах.

эту конформацию как *транс*. Ядерный магнитный резонанс предоставил наиболее решительное доказательство существования амидов и эфиров в *транс*-форме. Лапланш и Роджерс [82] не обнаружили заметного резонанса в *N*-алкилацетамидах, который можно было бы связать с *цис*-конформацией. Доля *цис*-конформера если и присутствует, то не превышает 5%. Еще большее преобладание *транс*-формы характерно для эфиров [1]). В полимерной цепи *цис*-форма амидной или эфирной группы еще менее вероятна из-за того, что скелетные связи, соседние с *цис*-формой, могут принимать меньшее число конфигураций, чем это возможно в случае *транс*-конформации этих групп.

Длины связей и валентные углы, приведенные на фиг. 38, являются наилучшими значениями для типичных алифатических амидных

[1]) Вильямс, неопубликованные результаты.

и эфирных групп. Эти значения взяты из различных источников и применяются в последующих расчетах. Различие в 2° между принятыми значениями ∠ NCC и ∠ OCC не существенно. Дипольный момент типичных амидов равен 3,7 D [84]; в случае эфиров он равен 1,8 D [85]. Оба значения получены из измерений диэлектрических постоянных растворов. Полученное при сложении дипольных моментов связей [85] направление дипольного момента в *N*-алкильной амидной группе, показанной на фиг. 38, *а*, приблизительно параллельно связям C = O и N — H. Этот вывод подкрепляется направлением момента в формамиде, получаемым из анализа микроволнового спектра Штарка этой молекулы [79, 86] [1]. Взаимодействия моментов амидных групп могут быть очень большими. Они оказывают существенное влияние на размеры полипептидов (см. гл. 7) [86]. Для полиамидов с $\eta > 3$ можно не учитывать влияние диполь-дипольных взаимодействий на конфигурацию цепи в растворах с высокой диэлектрической постоянной.

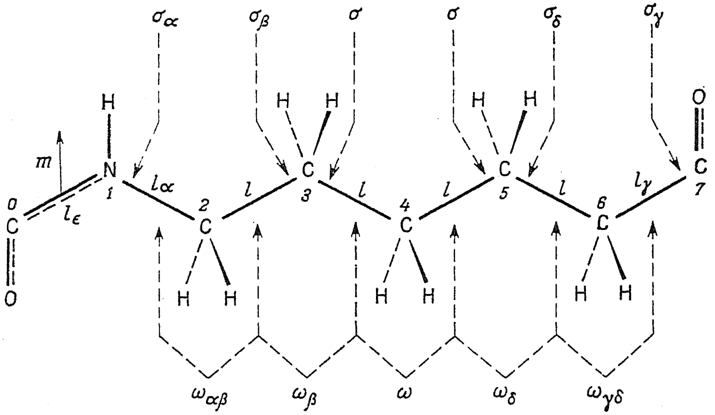
Согласно интерпретации микроволнового спектра Штарка для метилформата, предложенной Курлом [80], дипольный момент в этом эфире образует со связью C = O угол 39°. Ориентация момента может быть другой в эфирах других карбоновых кислот, содержащих α-атом углерода, который в муравьиной кислоте заменен на водород. По аналогии с соответствующими амидами, рассмотренными выше, угол наклона дипольного момента в соответствующих алифатических эфирах должен быть меньше 39° и, по всей вероятности, находится в интервале 20—30°. Дипольные взаимодействия между эфирными группами в большинстве представляющих интерес полиэфиров не должны оказывать заметного влияния на их конфигурации.

Предполагается, что барьеры внутреннего вращения вокруг связей CH_2 — CO и NH — CH_2, примыкающих к амидной связи, не велики. Из требований симметрии следует, что они должны быть трехкратными. *Транс*-конформация, несомненно, соответствует одному из минимумов связи CH_2 — CO, и то же самое, по-видимому, справедливо и для другой связи [86]. Остальные минимумы могут быть поэтому отнесены к *гош*-конформации, и они приблизительно соответствуют состояниям с углами $\varphi = \pm 120°$. Подобное же расположение минимумов, без сомнения, характерно и для эфирной группы. В случае этилформата из данных микроволновой спектроскопии [81] следует, что связь O — CH_2 в эфирной группе характеризуется минимумом в *транс*-конформации, а не при $\pm 60°$, как можно было бы думать. Высота барьера равна приблизительно

[1]) Согласно Курланду и Вильсону [79], дипольный момент формамида образует угол 22° со связью C = O. Учет гораздо меньшего по сравнению с моментом связи N — H момента алкильной связи N — C приводит к результирующему моменту, приблизительно параллельному связи C = O в *N*-алкильных амидах [86].

1100 *кал/моль*, и энергия состояний $g^{\pm}$ относительно *транс*-состояний равна лишь примерно 200 *кал/моль*; *гош*-угол равен $\pm 95°$ [81].

В качестве примера мы рассмотрим полиамид — поли-ε-аминокапроамид с повторяющейся единицей, представленной на фиг. 39. Скелетные атомы перенумерованы от 0 до 7; в этом случае $\eta = 5$, а число связей на единицу $\xi = \eta + 2 = 7$. Для этого полимера принято название полиамид-6, где цифра обозначает число атомов



Ф и г. 39. Цепь полиамида-6.

Указаны параметры статистических весов σ и ω и дипольный момент m амидной группы [87]. Цифры у скелетных атомов обозначают порядковые номера атомов в единице.

углерода в единице. Параметры взаимодействия первого порядка σ приведены над каждой связью; параметры второго порядка ω, относящиеся к каждой паре связей, помещены внизу. Параметры σ и ω без индексов эквивалентны параметрам для полиметилена.

Поскольку связь 1 повторяющейся единицы находится исключительно в *транс*-конформации, допустимо считать, что $U_1 = 1$, и выразить U_2 в виде строки [87]

$$U_2 = [1 \quad \sigma_\alpha \quad \sigma_\alpha]. \qquad (5.27_2)$$

Последующие матрицы имеют вид [87]

$$U_3 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\beta & \sigma_\beta \\ 1 & \sigma_\beta & \sigma_\beta\omega_{\alpha\beta} \\ 1 & \sigma_\beta\omega_{\alpha\beta} & \sigma_\beta \end{bmatrix}, \qquad (5.27_3)$$

$$U_4 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega_\beta \\ 1 & \sigma\omega_\beta & \sigma \end{bmatrix}, \qquad (5.27_4)$$

$$\mathbf{U}_5 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix}, \qquad (5.27_5)$$

$$\mathbf{U}_6 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta \\ 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta\omega_\delta \\ 1 & \sigma_\delta\omega_\delta & \sigma_\delta \end{bmatrix}, \qquad (5.27_6)$$

$$\mathbf{U}_7 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\gamma & \sigma_\gamma \\ 1 & \sigma_\gamma & \sigma_\gamma\omega_{\gamma\delta} \\ 1 & \sigma_\gamma\omega_{\gamma\delta} & \sigma_\gamma \end{bmatrix}, \qquad (5.27_7)$$

как это очевидно из фиг. 39. Таким образом, статистическая сумма $z^{(\xi)}$ повторяющегося звена равна

$$z^{(\xi)} = \mathbf{U}_1\mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_7\mathbf{J} = \mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_7\mathbf{J} \qquad (5.28)$$

в согласии с выражением (4.28).

Матрицы преобразований $\mathbf{T}$ можно получить с помощью геометрических данных, приведенных на фиг. 38, с *гош*-состояниями всех связей, взятыми с $\varphi_g = \pm 120°$, за исключением, конечно, связи 1. С помощью выражения (4.24) могут быть построены матрицы $\mathcal{G}_i$, соответствующие каждой из определенных выше матриц $\mathbf{U}_i$ с заменой в каждой из них вектора $\mathbf{l}_i$ на $\mathbf{m}_i$. Тогда

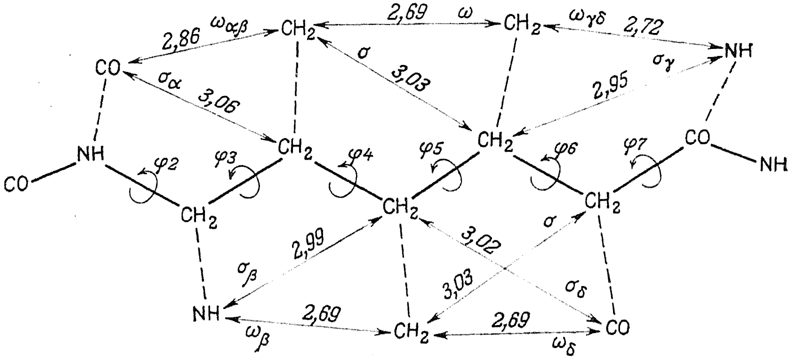
$$\mathcal{G}^{(\xi)*} = \mathcal{G}_1\mathcal{G}_2 \ldots \mathcal{G}_7. \qquad (5.29)$$

Определенные выше матрицы $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_2$ приводят к порядкам матриц $\mathcal{G}_1$ и $\mathcal{G}_2$, равным соответственно 5×5 и 5×15. Порядок других матриц $\mathcal{G}$ равен 15×15. Поэтому порядок матрицы $\mathcal{G}^{(\xi)*}$ равен 5×15; звездочка должна отличать ее (см. гл. 4, § 6) от соответствующей квадратной матрицы порядка 15×15, содержащей лишние строки.

Прибегнув к выражению (4. 71), получим из $z^{(\xi)}$ и $\mathcal{G}^{(\xi)}$ матрицу $\mathfrak{G}^{(\xi)}(5 \times 5)$, описывающую повторяющуюся единицу из семи связей ($\xi = 7$). Расчет $\langle r^2 \rangle_0$ выполняется согласно выражению (4.70).

Расстояния между группами, соответствующие взаимодействиям первого и второго порядков в полиамиде-6, приведены на фиг. 40 для состояний $g^\pm$ и $g^\pm g^\mp$. Как и на фиг. 16, 26 и 28, *транс*-форма показана сплошными линиями, а различные *гош*-конформации показаны штриховыми линиями. Связи, вокруг которых происходят повороты, остаются в плоскости рисунка; соседние связи, показанные штриховыми линиями, выведены из плоскости. На диаграмме приведены соответствующие параметры статистических весов. Считая, что σ и ω совпадают с соответствующими параметрами ПМ (которые применяются с $\varphi_g = \pm 120°$, см. стр. 162), и вычисляя их для температуры 25° С, мы получаем $\sigma = 0{,}43$ и $\omega = 0{,}034$. Другие расстояния первого порядка приблизительно равны или несколько меньше

соответствующих расстояний в полиметилене ($\approx$ 3,0 Å). Однако одна из взаимодействующих групп CO или NH меньше, чем в ПМ. Кроме того, если NH обладает такими же свойствами, как O в полиэфирах, рассмотренных в § 7—9, это может приводить к преобладанию *гош*-конформации. Эти соображения, дополненные более детальным рассмотрением расстояний между взаимодействующими атомами [87], приводят к заключению, что различные σ должны превышать



Фиг. 40. Расстояния в цепи полиамида-6 между группами, разделенными тремя и четырьмя связями, находящимися соответственно в конформациях $g^{\pm}$ и $g^{\pm}g^{\mp}$.

Поворачиваемые связи должны оставаться в плоскости рисунка; боковые связи, показанные штриховыми линиями, выходят из плоскости. Приведены также относительные статистические веса (ср. фиг. 39).

соответствующие значения для ПМ, но не должны быть много больше единицы. Поэтому для пробного расчета мы полагаем $\sigma_\alpha = \sigma_\beta = \sigma_\gamma = \sigma_\delta = 1{,}00$.

Расстояния второго порядка для состояний $g^{\pm}g^{\mp}$ равны или немного превышают соответствующие расстояния в ПМ, но одна из взаимодействующих групп каждой пары меньше (см. фиг. 40). Поэтому мы ожидаем, что параметры ω с индексами должны превышать ω для ПМ. Возможны значения ω в интервале 0,05 — 0,20; поэтому мы принимаем $\omega_{\alpha\beta} = \omega_\beta = \omega_\delta = \omega_{\gamma\delta} = 0{,}10$.

Вычисления [87] для полиамида-6, проведенные с применением определенных выше параметров σ и ω, дают $C_\infty = (\langle r^2 \rangle_0 / nl^2)_\infty = 6{,}08$, где l^2 — средний квадрат длины связи для семи связей, образующих повторяющуюся единицу. Рассчитанное аналогичным образом отношение дипольных моментов $(\langle \mu^2 \rangle / xm^2)_\infty = 0{,}98$, что очень близко к значению (равному единице), которое было бы получено для некоррелированных векторов дипольных моментов **m**.

Таким же образом можно провести анализ аналогичных полиамидов, включая полиамиды типа А-II. Если число метиленовых групп η в звене превышает три, то можно применять те же параметры.

Показателен полиамид-66 типа А-II с $\eta = 6$ и $\eta' = 4$. Его повторяющаяся единица изображена на фиг. 41. Наличие тех же геометрических параметров для соответствующих связей обусловливает взаимодействия, тождественные имеющим место в полиамиде-6, что подтверждается сравнением с фиг. 39. Поэтому должны применяться те же параметры статистических весов. Однако они встречаются в ином порядке, и различные матрицы статистических весов соответственно должны иметь другой вид. С помощью фиг. 41 можно непосредственно построить необходимые матрицы [87].

Повторяющаяся единица этого полимера состоит из двух независимых друг от друга участков, разделенных амидной связью. Статистическая сумма для единицы может быть выражена соответственно как произведение двух скалярных множителей следующим образом:

$$z^{(\xi)} = \mathbf{U}_2\mathbf{U}_3 \ldots \mathbf{U}_8\mathbf{J}\mathbf{U}_{10} \ldots \mathbf{U}_{14}\mathbf{J}, \qquad (5.30)$$

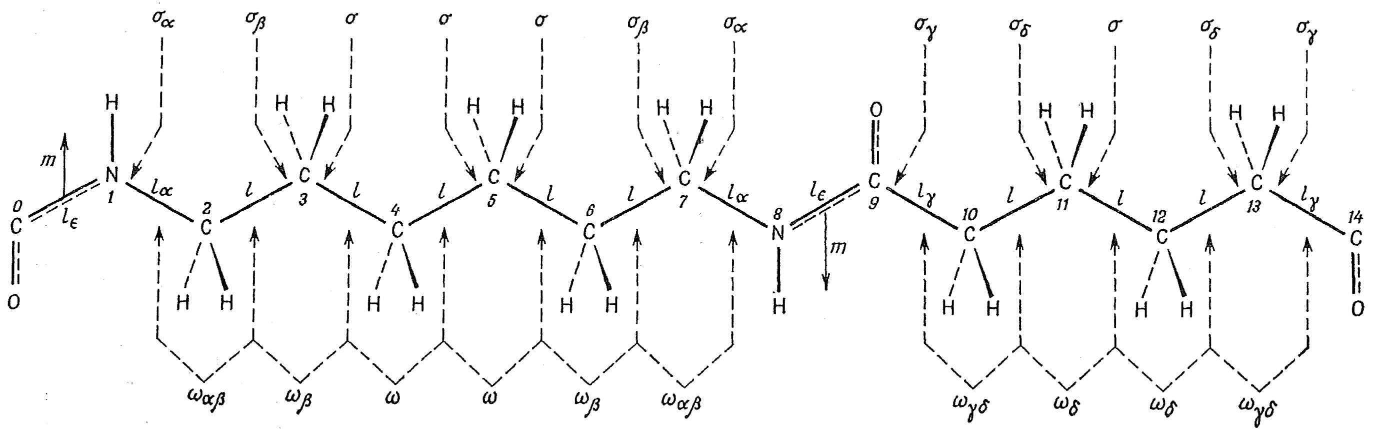
где $\mathbf{U}_2$ и $\mathbf{U}_{10}$ представляют собой строки, как и в выражении (5.27_2). Множители $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_9$ опущены, так как они в этом выражении равны единице. Статистическую сумму для повторяющейся единицы можно также представить в виде произведения одного последовательного набора множителей от $\mathbf{U}_1$ до $\mathbf{U}_{14}$ включительно, т. е.

$$z^{(\xi)} = \mathbf{U}_1\mathbf{U}_2 \ldots \mathbf{U}_{14}\mathbf{J}. \qquad (5.31)$$

Здесь необходимо указать, что $\mathbf{U}_1 = 1$ и $\mathbf{U}_9 = \mathbf{J}$. Построение каждой из матриц $\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \ldots, \mathcal{G}_{14}$ выполняется, согласно выражению (4.24), с применением матриц $\mathbf{U}_i$, определенных в выражении (5.31). Воспользовавшись выражением (4.71), можно построить нормированную матрицу $\mathfrak{G}^{(\xi)}$ для повторяющейся единицы, состоящей из 14 связей.

Такие расчеты [87], проведенные для полиамида-66 с применением приведенного выше набора параметров, дают $C_\infty = 6{,}10$ и $(\langle\mu^2\rangle/xm^2)_\infty = 0{,}97$. Рассчитанное характеристическое отношение находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами Саундерса [88] по средним размерам полиамида-66 в Θ-точке при 25° С, которые дают $C_\infty = 5{,}95$ [87].

Для сравнения укажем, что характеристическое отношение, рассчитанное для ПМ при той же температуре с $\sigma = 0{,}43$ и $\omega = 0{,}034$, соответствующими 25° С, равно 8,0. Можно было ожидать, что преобладание *транс*-конформации амидной группы приведет к увеличению C_∞ для полиамидов по сравнению с ПМ. Как показывают расчеты [87], жесткая вытянутая конформация амидной группы, действительно, приводит к возрастанию C_∞. Однако эта конформация амидной группы, кроме того, уменьшает межгрупповые взаимодействия, связанные с поворотами вокруг соседних связей, включая даже те, которые отстоят на две связи от амидной группы. Это отражается на матрицах $\mathbf{U}$ и входящих в них статистических



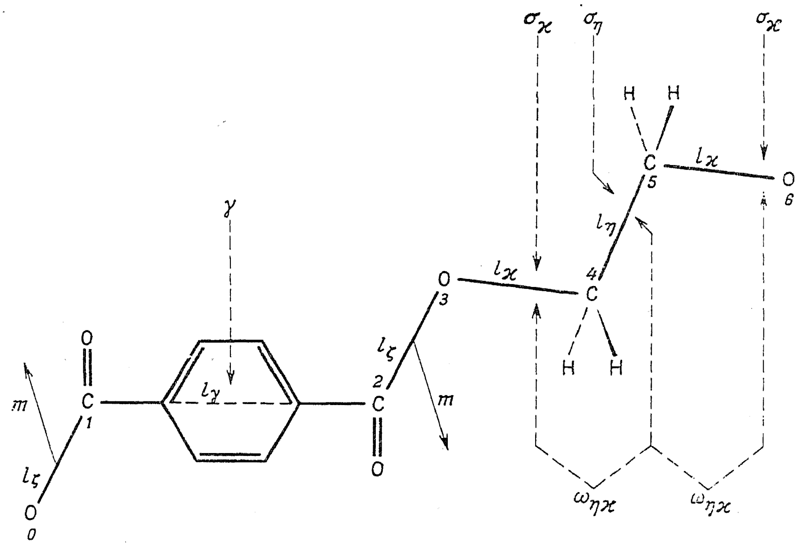
Фиг. 41. Повторяющаяся единица полиамида-66 [87].

весах. Влияние уменьшения заторможенности внутреннего вращения оказывается решающим, и по этой причине C_∞ для описанных выше полиамидов оказывается меньше, чем C_∞ для ПМ.

Такой же анализ можно провести для полиэфиров типа E-I и E-II. Отсутствие амидного водорода должно несколько увеличивать σ_β и σ_γ. С другой стороны, больший угол $\theta = 67°$ у кислорода по сравнению с $\theta = 57°$ у NH (см. фиг. 38) уменьшает расстояние между $(CO)_0$ и $(CH_2)_3$ в *гош*-конформации связи 2 (см. фиг. 41) и можно ожидать уменьшения σ_α. Эти эффекты частично компенсируют друг друга. Следовательно, рассчитанные средние размеры для алифатических полиэфиров [87] близки к размерам соответствующих полиамидов. Экспериментальные данные, которые позволили бы проверить эти предположения, отсутствуют.

Полиэфиром другого вида, обладающим особенно интересными геометрическими свойствами, является полиэтилентерефталат. На фиг. 42 показана его повторяющаяся единица. Кроме двух плоских эфирных *транс*-групп, повторяющаяся единица включает сегмент или «эффективную связь» длиной $l_2 \equiv l_\gamma = 5{,}74$ Å, соединяющую атомы углерода 1 и 2. Другие данные, приведенные на фиг. 38, *б*, завершают геометрическое описание единицы цепи.

Терефталоиловый остаток может иметь лишь *транс*- и *цис*-конформации. Из дипольных моментов диэфиров следует, что, как и ожидалось, обе формы имеют близкую заселенность [89]. Для общ-



Ф и г. 42. Повторяющаяся единица полиэтилентерефталата [89]. Указаны нумерация атомов в единице и статистические веса.

ности мы приписываем *цис*-конформации вес γ по отношению к *транс*-конформации. Матрицы статистических весов соответственно выражаются в виде

$$\mathbf{U}_1 = 1, \quad (5.32_1)$$

$$\mathbf{U}_2 = [1\gamma], \quad (5.32_2)$$

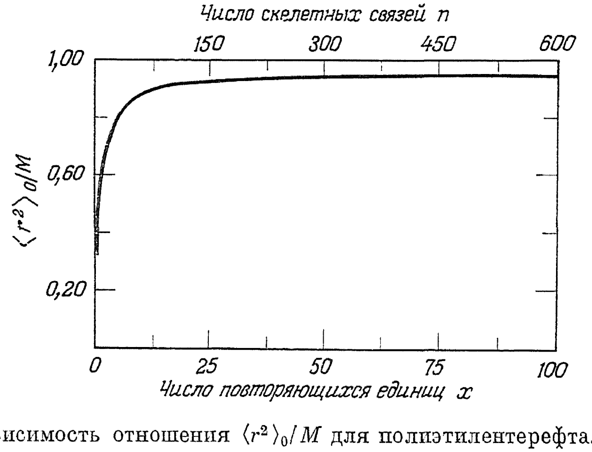
$$\mathbf{U}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (5.32_3)$$

$$\mathbf{U}_4 = [1 \quad \sigma_\varkappa \quad \sigma_\varkappa], \quad (5.32_4)$$

$$\mathbf{U}_5 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \\ 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta\omega_{\eta\varkappa} \\ 1 & \sigma_\eta\omega_{\eta\varkappa} & \sigma_\eta \end{bmatrix}, \quad (5.32_5)$$

$$\mathbf{U}_6 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\varkappa & \sigma_\varkappa \\ 1 & \sigma_\varkappa & \sigma_\varkappa\omega_{\eta\varkappa} \\ 1 & \sigma_\varkappa\omega_{\eta\varkappa} & \sigma_\varkappa \end{bmatrix}. \quad (5.32_6)$$

Построение $\mathfrak{G}^{(\xi)}$ производится так же, как и выше, и значение $\langle r^2 \rangle_0$ можно снова вычислить согласно выражению (4.70) [89].



Фиг. 43. Зависимость отношения $\langle r^2 \rangle_0/M$ для полиэтилентерефталата, вычисленного с параметрами, приведенными в тексте, от степени полимеризации x (нижняя шкала) и от числа скелетных связей $n = 6x$ (верхняя шкала) [89].

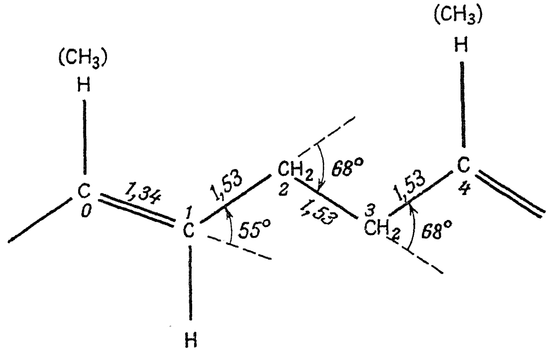
Повороты φ_4 или φ_6 на $\pm 120°$ помещают CH_2 и CO на расстояние 2,83 Å. Это расстояние меньше, чем расстояние, соответствующее взаимодействию первого порядка между теми же группами в цепи полиамида (см. фиг. 40), главным образом вследствие отличия угла θ у кислорода в эфире от угла θ у азота в амидной группе. Оно также меньше, чем расстояние (3,03 Å) между группами CH_2, примыкающими к *гош*-связи в ПМ. Однако в полиэфире стерическое перекры-

тие между группами CH_2 и CO легко уменьшить изменением углов внутреннего вращения. Поэтому разумной оценкой является $\sigma_\varkappa = 0{,}5$. Параметр σ_η должен быть близким к σ' для ПОЭ. Следовательно, этому параметру следует приписать значение от 1,5 до 2,0.

Результаты расчетов [89], проведенные для $\sigma_\varkappa = 0{,}5$, $\sigma_\eta = 1{,}5$, $\omega_{\eta\varkappa} = 0{,}10$ и $\gamma = 1$, показаны на фиг. 43, где приведена зависимость $\langle r^2 \rangle_0/M$ от степени полимеризации x. Сходимость несколько более быстрая, чем для ПМ, если сравнивать значения для одного и того же числа связей. Асимптотическое значение $(\langle r^2 \rangle_0/M)_\infty = 0{,}93$ Å^2 *моль*$^{-1}$, что можно сравнить с экспериментальными значениями 1,05 [89] [1]) и 0,95 [91] в тех же единицах. Расчет, основанный на рассмотрении шести связей, перечисленных на фиг. 42, дает для характеристического отношения $(\langle r^2 \rangle_0/nl^2)_\infty$ сравнительно низкое значение 4,15. Вследствие присутствия двух плоских *транс*-групп эфира можно было бы ожидать большего значения. Бóльшая свобода внутреннего вращения, которая характерна для связей, примыкающих к *транс*-группе, компенсируется непосредственным влиянием этих групп.

§ 13. 1,4-ПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА [92, 93]

Другими примерами цепных молекул с независимыми внутренними вращениями вокруг связей в разных единицах, для которых



Ф и г. 44. Повторяющаяся единица *транс*-полибутадиена (ПБД) с геометрическими параметрами и порядковой нумерацией скелетных атомов.

Замена атомов H в положениях 0 и 4 на группы CH_3 (в скобках) дает единицу *транс*-полиизопрена (ПИП).

характерна *транс*- или *цис*-конфигурация относительно двойной связи в остатке, являются полимеры бутадиена и изопрена. На фиг. 44 представлена структура повторяющейся единицы цепи

[1]) Ланка, неопубликованные результаты, цитированные в работе [90].

транс-1,4-диена. Все единичные связи показаны в *транс*-конформациях, поэтому вся главная цепь является плоской. Эта единица входит в *транс*-1,4-полибутадиен (ПБД). Замещение метиновых водородов в эквивалентных положениях 0 и 4 на метильные группы, показанные на фиг. 44 в скобках, дает структуру *транс*-1,4-полиизопрена (ПИП). Мы рассмотрим сначала *транс*-полибутадиен (ПБД).

Следует сразу же отметить, что плоская конформация, показанная на фиг. 44, не соответствует минимуму энергии для 1,4-диеновой цепи. Минимумы потенциала внутреннего вращения для единичной связи, примыкающей к двойной, например для единичной связи в $>C=CH-CH_2R$, отвечают конформациям, в которых один из атомов, присоединенных к тетраэдрическому углероду, затеняет двойную связь, а два других атома находятся в скрещенном положении относительно ближайшего метинового водорода [94, 95]. Поэтому собственный тормозящий потенциал для связей 2 и 4 на фиг. 44 имеет вид

$$E_{\text{торм}}=\frac{E^0}{2}\,[1-\cos(3\varphi+\pi)]. \tag{5.33}$$

Потенциальный барьер в пропилене [8, 94, 95] равен 1,98 *ккал/моль*. Отсюда следует, что E^0 для этих связей можно считать равным приблизительно 2,0 *ккал/моль* с минимумами, приходящимися на $\varphi = \pm 60$ и $180°$.

Следующий ниже анализ конфигурационной статистики цепи *транс*-ПБД основан главным образом на работе Марка [92]. Начиная с *транс*-двойной связи 1, соединяющей атомы 0 и 1 на фиг. 44, и считая эту связь закрепленной, мы полагаем

$$\mathbf{U}_1=1. \tag{5.34$_1$}$$

Конформации $\pm 60°$ связи 2 совершенно свободны от взаимодействий; в *цис*(180°)-конформации метиленовая группа 3 взаимодействует с метиновой (CH) группой 1, но перекрытие мало. Следуя Марку [92], мы приписываем состояниям $\pm 60°$ веса, равные единице, а состоянию 180° вес α, ожидая, что значение α окажется меньшим, чем единица, но близким к единице. Исходя из этого, матрицу $\mathbf{U}_2$ можно представить в виде строки

$$\begin{array}{cccc} & 60° & 180° & -60° \\ \mathbf{U}_2=[& 1 & \alpha & 1]. \end{array} \tag{5.34$_2$}$$

Поворотные изомеры связи 3 соответственно выбраны при 0 и $\pm 120°$. Во взаимодействии первого порядка в *гош*-состояниях участвуют две метиновые группы 1 и 4. Это взаимодействие меньше [92, 93], чем в *гош*-конформации в ПМ. Мы соответственно приписываем ему вес σ, вероятно близкий к единице. Однако если связь 2 представляет собой *цис*-изомер и, следовательно, атом H, присоединенный

к углероду 1 на фиг. 44, заменен на $(CH)_0$, то *гош*-изомеры связи 3 не выгодны, хотя и не запрещены полностью. Обозначая через β параметр взаимодействия второго порядка, мы имеем

$$U_3 = \begin{array}{c} \\ 60^\circ \\ 180^\circ \\ -60^\circ \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 0^\circ & 120^\circ & -120^\circ \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\beta & \sigma\beta \\ 1 & \sigma & \sigma \end{bmatrix} \end{array}. \qquad (5.34_3)$$

Наконец, из соображений согласованности имеем[1])

$$U_4 = \begin{array}{c} \\ 0^\circ \\ 120^\circ \\ -120^\circ \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 60^\circ & 180^\circ & -60^\circ \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & \alpha & 1 \\ 1 & \alpha\beta & 1 \\ 1 & \alpha\beta & 1 \end{bmatrix} \end{array}. \qquad (5.34_4)$$

Транс-ПИП можно рассматривать таким же способом [92]. Для того чтобы фиг. 44 соответствовал цепи ПИП, заменим атомы водорода 0 и 4, присоединенные к атомам углерода, на CH_3. (Эти атомы углерода являются соответствующими членами последовательных единиц.) Из-за перекрытия $(CH_3)_0$ и $(CH_2)_3$ *цис*-конформация относительно связи 2 становится неприемлемой. Следовательно, в этом случае

$$U_2 = [1 \quad 0 \quad 1]. \qquad (5.35_2)$$

Можно ожидать, что боковые метильные группы неблагоприятно влияют на *гош*-изомеры связи 3, но детальные расчеты расстояний между атомами взаимодействующих групп для различных разрешенных конформаций соседних связей показывают, что это влияние

[1]) Взаимодействия, относящиеся к *гош*-конформации связи 3, очевидно, должны зависеть в некоторой степени от знаков поворотов φ_2 и φ_4 относительно знака $\varphi_3 = \pm 120^\circ$, если один из углов φ_2 и φ_4 или оба равны $\pm 60^\circ$. Например, конформационные энергии для $\varphi_2 = -60^\circ$, $\varphi_3 = 120^\circ$ и для $\varphi_2 = 60^\circ$, $\varphi_3 = 120^\circ$ должны отличаться. Взаимодействия в некоторых конформациях *транс*-ПБД зависят, кроме того, от всех трех углов и поэтому от их знаков относительно друг друга. *Транс*-диеновые полимеры являются примерами редко встречающейся взаимозависимости третьего порядка. Тем не менее молекулярные модели показывают, что влияние знаков φ_2 и φ_4 по сравнению со знаком φ_3 в *транс*-ПБД мало. Поэтому в первом приближении можно пренебречь этими эффектами при оценке статистических весов, включаемых в (5.34_3) и (5.34_4). В *транс*-ПИП можно ожидать несколько большей (и более сложной) взаимозависимости знаков поворотов.

Необходимо отметить далее, что в выражениях (5.34_3) и (5.34_4) при одновременном нахождении связей 2 и 4 в *цис*-конформации каждая из них дает независимые вклады в статистический вес, т. е. они перемножаются, а это значит, что подразумевается аддитивность вкладов в энергию, связанных с конформацией $\varphi_2 = \varphi_4 = 180^\circ$. Если $\varphi_3 = \pm 120^\circ$, то это предположение неверно, но, так как эти конформации трех связей встречаются редко, их влияние мало.

мало [92, 93]. Тем не менее вводится параметр σ' вместо σ, так как можно думать, что σ' несколько меньше, чем σ. Тогда

$$U_3 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma' & \sigma' \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & \sigma' & \sigma' \end{bmatrix}. \qquad (5.35_3)$$

Вторая строка в U_3 состоит из нулей, так как элементы этой строки не нужны, как это следует из структуры матрицы U_2 (5.35_2). На матрицу U_4 не влияет заместитель — метильная группа; поэтому при описании как *транс*-ПИП, так и *транс*-ПБД [92] в матрицу должны входить одни и те же параметры α и β.

Статистическая сумма для повторяющейся единицы, включающей четыре указанные выше связи, имеет вид

$$z^{(\xi)} = U_1 \ldots U_4 J. \qquad (5.36)$$

Соответствующие матрицы $\mathcal{G}$ можно построить согласно выражению (4.24), и затем с помощью метода, применявшегося в предыдущем параграфе в иллюстративных целях, можно получить нормированную матрицу $\mathfrak{G}^{(\xi)}$, определяемую выражением (4.71). После этого можно вычислить $\langle r^2 \rangle_0$, прибегнув к соотношению (4.70).

Таблица 11

Экспериментальные данные о невозмущенных размерах 1,4-диеновых полимеров [92, 93]

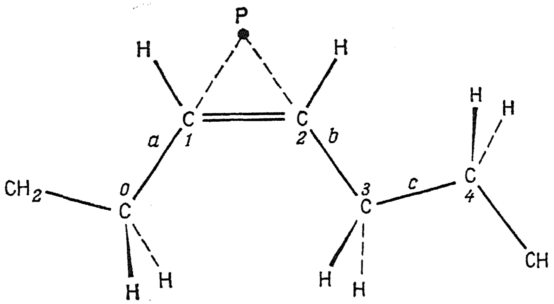
	транс-ПБД	*транс*-ПИП *	*цис*-ПБД	*цис*-ПИП **
$\dfrac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2}$	5,8	7,35	4,9	4,7
$\dfrac{10^3 d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT}$, *град*$^{-1}$	−0,6	−0,3	0,4	0,4

* Гуттаперча.
** Натуральный каучук.

В табл. 11 приведены экспериментальные данные для ПБД и ПИП, собранные Марком [92, 93]. Некоторые из приведенных данных являются принятыми, другие определены недостаточно точно. Поэтому сравнение с вычисленными значениями должно проводиться с осторожностью. Тем не менее такие сравнения не лишены интереса. Они свидетельствуют в пользу набора параметров, находящихся в разумном согласии со значениями, полученными на основе анализа структуры и характеризующих ее взаимодействий.

Сочетание параметров $\sigma = 1$, $\alpha = 0{,}96$ и $\beta = 0{,}24$ воспроизводит результаты для *транс*-ПБД, приведенные в табл. 11. Выбор $\sigma' = 0{,}54$ в совокупности с теми же значениями α и β воспроизводит характеристическое отношение для *транс*-ПИП, но дает $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT = -1{,}4\cdot10^{-3}$ *град*$^{-1}$, что значительно отличается от принятого экспериментального значения $-0{,}3\cdot10^{-3}$ [92]. Эти параметры лежат в пределах, получаемых из анализа структуры.

Анализ *цис*-цепей позволяет увеличить число теоретических результатов, которые можно сравнивать с опытом; для этого требуется лишь один дополнительный параметр, не зависящий от введенных



Ф и г. 45. Повторяющаяся единица *цис*-полибутадиена (ПБД).

Длины связей и углы θ те же, что и на фиг. 44. Штриховые линии, продолжающие связи 1 и 3 до пересечения в точке *P*, обозначают эффективные связи *a* и *b*, каждая длиной 2,70 Å.

выше. Цепь *цис*-ПБД показана на фиг. 45. Геометрические параметры отсутствуют на фиг. 45, так как они равны соответствующим параметрам, приведенным на фиг. 44. По причинам, которые станут очевидными ниже, порядок нумерации произвольного участка, включающего повторяющуюся единицу, изменен по сравнению с фиг. 44. Повороты вокруг связей 1 и 3, т. е. пары, примыкающей к двойной связи, зависят друг от друга. *Цис*-конформации относительно этих связей запрещены из-за больших стерических перекрытий. В этом случае поворот вокруг связи 4, т. е. $CH_2 - CH_2$, должен быть совершенно независимым от соседей. Поскольку связи 1 и 3 копланарны, удобно ввести гипотетические *эффективные* связи [96], получаемые удлинением связей 1 и 3 до их пересечения в точке *P* на фиг. 45. Получающаяся пара эффективных связей длиной 2,70 Å, обозначаемых *a* и *b*, заменяет связи 1, 2 и 3. Чтобы завершить переход к единице, состоящей из трех связей, из которых две эффективные, мы обозначим связь 4 через *c* (см. фиг. 45).

Как указывалось выше, *цис*-конформации относительно связей *a* и *b* недопустимы. В любой комбинации $\pm60°$ с $\pm60°$ других конформаций пара метиленовых атомов водорода из групп $(CH_2)_0$ и и $(CH_2)_3$ копланарна с атомами углерода 0, 1, 2 и 3 и расстояние

между ними равно лишь 1,83 Å по сравнению с расстоянием 2,45 Å, которое имеет место в *транс*-конформации, показанной на фиг. 44. Отталкивание при ±60°, ±60° может быть в значительной мере ослаблено, если одной из связей *a* и *b* соответствует угол поворота $\varphi = 0$. Марк [93] оценивает различие в отталкиваниях в состояниях ±60°, ±60° по сравнению с 0°, ±60° или ±60°, 0° приблизительно в 1,2 *ккал/моль* [1]). Конечно, собственный тормозящий потенциал для последних двух состояний $E^0 \approx 2$ *ккал/моль*. Тем не менее Марк считает, что нужно учитывать состояния 0°, ±60° и ±60°, 0° при рассмотрении *цис*-цепи. Приписывая им вес ζ, мы можем представить таким способом связи *a* и *b*, определяя матрицы статистических весов следующим образом [2]):

$$\begin{array}{cccc} & 0^\circ & 60^\circ & -60^\circ \\ \mathrm{U}_a = [& 1 & 1 & 1], \end{array} \tag{5.37а}$$

$$\mathrm{U}_b = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} 0^\circ & 60^\circ & -60^\circ \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & \zeta & \zeta \\ \zeta & 1 & 1 \\ \zeta & 1 & 1 \end{bmatrix} \end{array}. \tag{5.37б}$$

Поскольку поворот вокруг связи *c* не зависит от поворотов соседних связей, U_c можно выразить в виде строки. Однако для того чтобы U_c согласовалась с U_b, мы представим U_c в форме 3×3:

$$\mathrm{U}_c = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \end{bmatrix}, \tag{5.37в}$$

где σ — параметр, введенный при рассмотрении цепи *транс*-ПБД. Такое же определение должно быть справедливо для *цис*-ПИП, за исключением замены σ на σ' в выражении (5.37в); при этом нужно применять то же значение ζ.

Для состоящего из трех связей мономерного звена любой из *цис*-цепей имеем

$$z^{(\xi)} = \mathrm{U}_a \mathrm{U}_b \mathrm{U}_c \mathrm{J}. \tag{5.38}$$

Дальнейшее рассмотрение проводится так же, как выше.

---

[1]) Роль этого отталкивания подтверждается низкими потенциальными барьерами, наблюдаемыми в *цис*-двузамещенных этиленах, таких, как CH_3 — — $CH = CH$ — CH_3 [94, 95]. В этом случае полный барьер приблизительно равен 0,8 *ккал/моль*. Уменьшение по сравнению со значением, найденным для *транс*-изомеров ($\approx$ 2,0 *ккал/моль*), было приписано стерическому отталкиванию, упоминавшемуся в тексте.

[2]) Наше определение несколько отличается от определения Марка [93], но эквивалентно ему. В частности, наше ζ численно равно обратному значению его γ.

Сравнение результатов, полученных Марком [93] для широких интервалов значений σ и ζ, с опытными данными из табл. 11 для *цис*-ПБД дает значения $\zeta = 0{,}05-0{,}10$ и $\sigma \approx 1{,}4$; это согласуется с тем, что σ должно быть близко к единице. Как характеристическое отношение *цис*-ПБД, так и его температурный коэффициент хорошо воспроизводятся при такой комбинации параметров [93].

При рассмотрении цепи *цис*-ПИП парамегр σ заменяется на $\sigma' = 0{,}54$, т. е. на значение, применяемое для *транс*-ПИП. Последующий выбор $\zeta = 0{,}10$ дает $\langle r^2\rangle_0/nl^2 = 5{,}2$ и $d \ln \langle r^2\rangle_0/dT = 0{,}21 \times 10^{-3}$ *град*$^{-1}$ в разумном согласии с экспериментальными данными для натурального каучука в табл. 11 [92, 93].

Большее значение C_∞ для *транс*-ПБД по сравнению с *цис*-ПБД, безусловно, связано с более вытянутой формой *транс*-конфигурации относительно двойной связи. Тот факт, что эта разность равна лишь 18%, объясняется недопустимостью компактных *цис*-конформаций для единичных связей, примыкающих к двойной связи в *цис*-диеновых полимерах, как это показал Марк [92]. Если в *транс*-ПБД поворотные состояния относительно связи CH_2 — CH_2 имеют почти одинаковый вес, то в *транс*-ПИП *гош*-состояния не выгодны, т. е. $\sigma' < \sigma$. В основном по этой причине характеристическое отношение для *транс*-ПИП превосходит отношение для *транс*-ПБД. В соответствии с этим цепи *транс*-ПИП и *цис*-ПИП резко отличаются друг от друга. Это можно считать следствием большего преобладания *транс*-состояний связей CH_2 — CH_2 в *транс*-ПИП, так как $\sigma' < 1$. Связи в *транс*-конформациях способствуют вытянутым пространственным конфигурациям. Из-за преобладания в *транс*-ПИП связей в конформациях $\varphi = 0$ или $\varphi = \pm 60°$ особенно резко проявляется эффект «изомеризации» двойных связей от $\varphi = 0$ к $\varphi = 180°$ (*цис*) [92]. Следовательно, размеры цепей ПИП более чувствительны, чем ПБД, к конфигурации двойной связи.

§ 14. ПОЛИИЗОБУТИЛЕН И ЕГО АНАЛОГИ

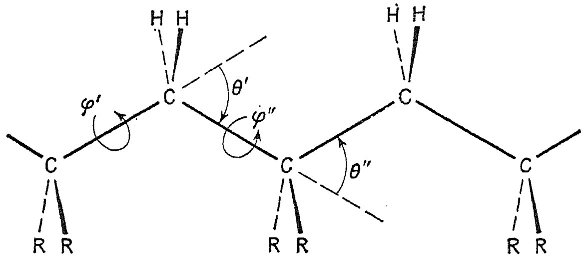
Присутствие привеска в повторяющейся единице увеличивает взаимодействия в цепной молекуле, и если привесок по размерам много больше водорода, то число доступных цепи конфигураций может сильно уменьшаться. Примером могут служить виниловые полимеры

$$(-CH_2\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}H-)_x$$

Ввиду того что их повторяющиеся единицы асимметричны, рассмотрение этих цепей производится в следующей главе. Если чередующиеся атомы главной цепи имеют два привеска, которые значительно больше водорода, то стерические отталкивания доминируют во всех конформациях единиц цепи и могут подавлять все другие вклады

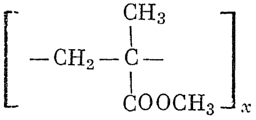
в потенциалы внутреннего вращения. Полиизобутилен [— CH_2 — — С $(CH_3)_2$ — $]_x$ и поливинилиденхлорид (— CH_2 — CCl_2 — $)_x$ являются примерами сильно замещенных цепей этого типа.

На фиг. 46 показана структура полимеров этого класса. Эти цепи симметричны при условии, что оба заместителя, примыкающие к данному скелетному атому, одинаковы, как в приведенных выше



Фиг. 46. Плоская конформация цепи двузамещенного винилового полимера.

примерах. Проводимый ниже анализ качественно применим также к цепям с разными привесками, например к полиметилметакрилату



Цепи такого вида, конечно, асимметричны.

Ван-дер-ваальсов радиус атома Cl близок к 1,8 Å; следовательно, перекрытие ближайших соседей в плоской конформации поливинилиденхлорида равно приблизительно 1,0 Å. Отталкивания могут быть уменьшены поворотами вокруг скелетных связей, но совершенно избежать их нельзя. Кристаллическая конформация этого полимера не является плоской. Миязава и Идегучи [97], исходя из далекого инфракрасного спектра и рентгеноструктурных данных, предложили конформацию с последовательностью поворотов связей tg^+tg^- и с *гош*-углами 100—110°. В этой конформации только пара атомов хлора, относящихся к соседним группам CCl_2, вступает в сильный стерический конфликт, так как для этой пары расстояние Cl . . . Cl равно 2,35 Å. Хотя отталкивание на этом расстоянии значительно, цепь не может принять более выгодную конформацию.

Стерические отталкивания в значительно большей степени проявляются в полиизобутилене (ПИБ) вследствие больших по сравнению с Cl размеров группы CH_3. Они могут быть несколько уменьшены поворотами связей, но это уменьшение лишь частичное. Величина этих взаимодействий отражается в термохимической энергии образования цепи ПИБ, которая возрастает из-за этого приблизительно на 9 *ккал* на 1 *моль* C_4H_8 [98].

Рентгеноструктурные исследования ориентированного кристаллического ПИБ [23, 48] обнаруживают спиральную конформацию с восьмью повторяющимися единицами на пять витков (спираль 8_5). Средний валентный угол в главной цепи $\pi - \theta = 114°$ и одинаковые повороты на $\varphi = 82°$ согласуются с данными, полученными Ликуори [23] из расстояний между слоевыми линиями. Отрицательные повороты приводят соответственно к левой спирали.

В отсутствие межмолекулярных напряжений, вызываемых регулярной кристаллической структурой, наличие поворотов лишь одного знака одной единицы относительно соседней не обязательно. Регулярная спираль в кристалле может превратиться в закрученный статистический клубок в результате частых изменений знаков вращений вдоль цепи даже без изменения величины углов этих вращений. Птицын и Шаронов [56] показали, что конфигурации цепи ПИБ можно дать удовлетворительное объяснение, если каждой связи приписать значение $\varphi = \pm\ 82°$ при выполнении следующих условий: 1) обе скелетные связи, заключенные между атомами цепи, обладающими привесками, должны иметь один и тот же знак, и 2) знаки соседних пар должны быть некоррелированы, т. е. статистические веса для последовательностей (+ +) (— —) и (+ +) (+ +) должны быть примерно одинаковыми, и поэтому они должны встречаться в цепи с почти равной вероятностью [83]. Анализ моделей подтверждает в значительной мере справедливость обоих этих требований при условии, однако, что можно обосновать наличие лишь одного значения угла поворота 82°. Таким образом, взаимозависимость соседей может быть ограничена отдельными парами связей, причем каждая такая пара не зависит от соседей. Легко показать, что при этих условиях [56]

$$\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty = 2\,\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\,\frac{1+\cos\varphi}{1-\cos\varphi}. \tag{5.39}$$

При $\theta = 66°$ и $\varphi = 82°$ мы получаем $(\langle r^2\rangle_0/nl^2)_\infty = 6{,}3$ в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением, равным примерно 6,6. Условие (2) приводит к тому, что температурный коэффициент равен нулю, а это также находится в приблизительном согласии с опытными данными, свидетельствующими о малом значении величины $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ (см. табл. 2).

Приведенный анализ цепи ПИБ при ближайшем рассмотрении оказывается чрезмерно упрощенным. Де Сантис и др. [48] рассчитали конформационную энергию, относящуюся к поворотам φ' и φ'' вокруг пары скелетных связей, заключенной между атомами с привесками. Кроме минимумов вблизи двух рассмотренных выше состояний, они нашли четыре других минимума с такой же энергией при (25°, 135°), при (135°, 25°), при (—25°, —135°) и при (—135°, —25°). Хотя такие расчеты недостаточно точны, они справедливо ставят под вопрос положение, согласно которому конформации, присущие кристал-

лическому состоянию, являются единственными формами с низкой энергией. В цепи, в которой стерические взаимодействия велики, это может оказаться неверным.

Другим важным параметром в таких цепях является валентный угол $\pi - \theta$, который выше полагался постоянным. Энергия стерических отталкиваний ($\approx$ 9 *ккал/моль* на единицу в ПИБ) достаточно велика для искажения θ на $10°$ и более. Банн и Холмс [32] на основании рентгеноструктурного анализа вытянутого кристаллического ПИБ сделали вывод о том, что в действительности валентные углы искажены. Они предложили значения $\pi - \theta' = 126°$ и $\pi - \theta'' = 107°$ для $-CH_2-$ и $-C(CH_3)_2-$ соответственно с углами поворотов $\varphi' = 51°$ и $\varphi'' = 102{,}5°$. Эти параметры воспроизводят спираль 8_5 в согласии с периодами, наблюдаемыми в волокне. Бирштейн, Птицын и Соколова [70] рассчитали характеристическое отношение, воспользовавшись этими параметрами, полученными Банном и Холмсом [32] при анализе рентгеновских диаграмм волокна, и полагая, как выше, что знаки соседних пар некоррелированы, т. е. что каждая пара связей принимает одно из четырех возможных поворотных состояний без учета влияния, оказываемого соседними звеньями. Они получили $\langle r^2 \rangle_0 / nl^2 = 12$, что много больше значения, наблюдаемого на опыте. Для этого набора конформаций повороты относительно соседних пар связей взаимозависимы, и предположение об их независимости может легко привести к большой ошибке.

Необходимо дальнейшее рассмотрение конфигураций сильно замещенных цепей. Такие цепи, очевидно, отличаются от других до сих пор рассмотренных в двух важных отношениях: 1) собственные тормозящие потенциалы связи подавляются многочисленными отталкиваниями валентно не связанных атомов, которые доминируют во всех конформациях, и 2) предположение о постоянстве углов θ не является корректным приближением. Несмотря на большие стерические взаимодействия, энергетические минимумы, вероятно, недостаточно четко определены, и может существовать несколько конформаций с близкой энергией. Оба эти фактора приводят к наличию у цепи значительной гибкости, что иначе вряд ли можно было ожидать, учитывая большие стерические препятствия. Поэтому, несмотря на сильные стерические взаимодействия, конфигурации таких цепей могут быть закрученными и нерегулярными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, гл. 2.
2. *Mason E. A., Kreevoy M. M.*, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 5808 (1955); *Mason E. A.*, Journ. Chem. Phys., **23**, 49 (1955).
3. *Hill T. L.*, Journ. Chem. Phys., **16**, 399, 938 (1948); *Bartell L. S.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 827 (1960); *Китайгородский А. И.*, ДАН СССР, **137**, 116 (1961); *Борисова Н. П., Волькенштейн М. В.*, Журн. структ. химии, **2**, 346 (1961).

4. *Scott R. A., Scheraga H. A.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 2209 (1965).
5. *Борисова Н. П., Волькенштейн М. В.*, Журн. структ. химии, **2**, 469 (1961).
6. *Hendrickson J. B.*, Journ. Am. Chem. Soc., **83**, 4537 (1961).
7. *Ketelaar J.*, в книге Chemical Constitution. New York, 1958, p. 91.
8. *Pitzer K.*, Adv. Chem. Phys., **2**, 49 (1959).
9. *Bowen H. J. M., Sutton L. E.*, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958; Supplement, 1965.
10. *Shearer H. M. M., Vand V.*, Acta Cryst., **9**, 379 (1956).
11. *Bonham R. A., Bartell L. S., Kohl D. A.*, Journ. Am. Chem. Soc., **81**, 4765 (1959).
12. *Lide D. R., Jr.*, Journ. Chem. Phys., **33**, 1514 (1960).
13. *Борисова Н. П.*, Высокомол. соед., **6**, 135 (1964).
14. *Abe A., Jernigan R. L., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **88**, 631 (1966).
15. *Scott R. A., Scheraga H. A.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 3054 (1966).
16. *Bondi A.*, Journ. Phys. Chem., **68**, 441 (1964).
17. *Brandt D. A., Miller W. G., Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., **23**, 47 (1967).
18. *Kuchitsu K.*, Journ. Chem. Soc. Japan, **32**, 748 (1959).
19. *Bonham R. A., Bartell L. S.*, Journ. Am. Chem. Soc., **81**, 3491 (1959).
20. *Hoeve C. A. J.*, Journ. Chem. Phys., **35**, 1266 (1961).
21. *Mizushima S., Okazaki H.*, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 3411 (1949); *Sheppard N., Szasz G. J.*, Journ. Chem. Phys., **17**, 86 (1949).
22. *Person W. B., Pimentel G. C.*, Journ. Am. Chem. Soc., **75**, 532 (1953).
23. *Liquori A. M.*, Acta Cryst., **8**, 345 (1955).
24. *Flory P. J., Jernigan R. L.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 3509 (1965).
25. *Hayman H. J. C., Eliezer I.*, Journ. Chem. Phys., **35**, 644 (1961); **28**, 890 (1958).
26. *Leonard W. J., Jernigan R. L., Flory P. J.*, Journ. Chem. Phys., **43**, 2256 (1965).
27. *Yoshino T., Bernstein H. J.*, Can. Journ. Chem., **35**, 339 (1957).
28. *Komaki C., Ichishima I., Kuratani K., Miyazawa T., Shimanouchi T., Mizushima M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 330 (1955); *Пентин Ю. А., Татевский В. М.*, Вестн. МГУ. Сер. физики, математики и естествен. наук, № 2, 3, 63 (1955); ДАН СССР, **108**, 290 (1956); ЖФХ, **31**, 1830 (1957).
29. *Iwasaki M.*, Journ. Polymer Sci., A, **1**, 1099 (1963).
30. *Bates T. W.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 1825 (1967).
31. *Bates T. W., Stockmayer W. H.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 2321 (1966); Macromolecules, **1**, 12 (1968).
32. *Bunn C. W., Howells E. R.*, Nature, **174**, 549 (1954); *Bunn C. W., Holmes D. R.*, Disc. Faraday Soc., **25**, 95 (1958).
33. *Pace E. L., Plaush A. C.*, Journ. Chem. Phys., **47**, 38 (1967).
34. *Stockmayer W. H., Bates T. W.*, Macromolecules, **1**, 17 (1968).
35. *Flory P. J.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A234**, 60 (1956).
36. *Semlyen J. A.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 743 (1967); **64**, 1396 (1968).
37. *Abrahams S. C.*, Quart. Rev., **10**, 407 (1956).
38. *Pauling L.*, Proc. Natl. Acad. Sci., **35**, 495 (1949); *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. Ithaca, N.Y., 1960.
39. *Bergson G.*, Arkiv Kemi, **13**, 11 (1959).
40. *Tuinstra F.*, Acta Cryst., **20**, 341 (1966).
41. *Gee G.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 515 (1952); Gee G. в книге Inorganic Polymers, London, 1961.
42. *Faribrother F., Gee G., Merrall G. T.*, Journ. Polymer Sci., **16**, 459 (1955).
43. *Tobolsky A. V., Eisenberg A.*, Journ. Am. Chem. Soc., **81**, 780 (1959).
44. *Doi T.*, Rev. Phys. Chem. Japan, **35**, 18 (1965).
45. *Eisenberg A., Tobolsky A. V.*, Journ. Polymer Sci., **46**, 19 (1960).
46. *Jacobson H., Stockmayer W. H.*, Journ. Chem. Phys., **18**, 1600 (1950).
47. *Flory P. J., Mark J. E.*, Makromol. Chem., **75**, 11 (1964).
48. *De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A.*, Journ. Polymer Sci., A, **1**, 1383 (1963).
49. *Uchida T., Kurita Y., Kubo M.*, Journ. Polymer Sci., **19**, 365 (1956); *Mizushima S., Morino Y., Kubo M.*, Phys. Zs., **38**, 459 (1937).

50. *Huggins M. L.*, Journ. Chem. Phys., **13**, 37 (1945).
51. *Uchida T.*, *Tadokoro H.*, Journ. Polymer Sci., A-2, **5**, 63 (1967); *Tadokoro H.*, *Yasumoto T.*, *Murahashi S.*, *Nitta I.*, Journ. Polymer Sci., **44**, 266 (1960); *Carazzolo G.*, Journ. Polymer Sci., A, **1**, 1573 (1963).
52. *Carazzolo G.*, *Mammi M.*, Journ. Polymer Sci., A, **1**, 965 (1963).
53. *Kokle V.*, *Billmeyer F. W.*, Journ. Polymer Sci., B, **3**, 47 (1965).
54. *Stockmayer W. H.*, *Chan L. L.*, Journ. Polymer Sci., A-2, **4**, 437 (1966).
55. *Mark J. E.*, *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **87**, 1415 (1965).
56. *Птицын О. Б.*, *Шаронов Ю. А.*, ЖТФ, **27**, 2744; 2762 (1957).
57. *Mark J. E.*, *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **88**, 3702 (1966).
58. *Marchal J.*, *Benoit H.*, Journ. Chim. Phys., **52**, 818 (1955); Journ. Polymer Sci., **23**, 223 (1957).
59. *Bak K.*, *Elefante G.*, *Mark J. E.*, Journ. Phys. Chem., **71**, 4007 (1967).
60. *Kotera A.*, *Suzuki K.*, *Matsumura K.*, *Nakano T.*, *Oyama T.*, *Kambayashi U.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 797 (1962).
61. *Uchida T.*, *Kurita Y.*, *Koizumi N.*, *Kubo M.*, Journ. Polymer Sci., **21**, 313 (1956).
62. *Tadokoro H.*, *Chatani Y.*, *Yoshihara T.*, *Tahara S.*, *Murahashi S.*, Makromol. Chem., **73**, 109 (1964).
63. *Hirota E.*, Journ. Chem. Phys., **37**, 283 (1962).
64. *Mark J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., **88**, 3708 (1966).
65. *Mark J. E.*, Journ. Polymer Sci., B, **4**, 825 (1966).
66. *Yamamoto K.*, *Teramoto A.*, *Fujita H.*, Polymer, **7**, 267 (1966).
67. *Kurata M.*, *Utiyama H.*, *Kamada K.*, Makromol. Chem., **88**, 281 (1965).
68. *Tadokoro H.*, *Takahashi Y.*, *Chatani Y.*, IUPAC International Symposium, Japan, 1966.
69. *Flory P. J.*, *Crescenzi V.*, *Mark J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., **86**, 146 (1964).
70. *Бирштейн Т. М.*, *Птицын О. Б.*, *Соколова Е. А.*, Высокомол. соед., **1**, 852 (1959).
71. *Scott D. W. et al.*, Journ. Phys. Chem., **65**, 1320 (1961).
72. *Liebau F.*, Acta Cryst., **14**, 1103 (1961).
73. *Damaschun G.*, Kolloid Zs., **180**, 65 (1962).
74. *Shimanouchi T.*, *Mizushima S.*, Journ. Chem. Phys., **23**, 707 (1955).
75. *Brown J. F.*, *Jr.*, *Slusarczuk G. M. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **87**, 931 (1965).
76. *Flory P. J.*, *Semlyen J. A.*, Journ. Am. Chem. Soc., **88**, 3209 (1966).
77. *Semlyen J. A.*, *Flory P. J.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2622 (1966).
78. *Strauss U. P.*, *Ander P.*, Journ. Phys. Chem., **66**, 2235 (1962); *Strauss U. P.*, *Wineman P. L.*, Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 2366 (1958).
79. *Kurland R. J.*, *Wilson E. B.*, *Jr.*, Journ. Chem. Phys., **27**, 585 (1957).
80. *Curl R. F.*, *Jr.*, Journ. Chem. Phys., **30**, 1529 (1959).
81. *Riveros J. M.*, *Wilson E. B.*, *Jr.*, Journ. Chem. Phys., **46**, 4605 (1967).
82. *LaPlanche L. A.*, *Rogers M. T.*, Journ. Am. Chem. Soc., **86**, 337 (1964).
83. *Hoeve C. A. J.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 888 (1960).
84. *Meighan R. M.*, *Cole R. H.*, Journ. Phys. Chem., **68**, 503 (1964).
85. *Smyth C. P.*, Dielectric Behavior and Structure, New York, 1955.
86. *Brant D. A.*, *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **87**, 2791 (1965).
87. *Flory P. J.*, *Williams A. D.*, Journ. Polymer Sci., A-2, **5**, 399 (1967).
88. *Saunders P. R.*, Journ. Polymer Sci., A, **2**, 3765 (1964).
89. *Williams A. D.* *Flory P. J.*, Journ. Polymer Sci., A-2, **5**, 417 (1967).
90. *Krigbaum W. R.*, Journ. Polymer Sci., **28**, 213 (1958).
91. *Wallach M. L.*, Makromol. Chem., **103**, 19 (1967).
92. *Mark J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., **89**, 6829 (1967).
93. *Mark J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., **88**, 4354 (1966).
94. *Kilpatrick J. E.*, *Pitzer K. S.*, Journ. Res. Natl. Bur. Std., **37**, 163 (1946).
95. *Lide D. R.*, *Jr.*, *Mann D. E.*, Journ. Chem. Phys., **27**, 868 (1957); *Lide D. R.*, *Jr.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **15**, 225 (1964).
96. *Benoit H.*, Journ. Polymer Sci., **3**, 376 (1948).
97. *Miyazawa T.*, *Ideguchi Y.*, Journ. Polymer Sci., B, **3**, 541 (1965).
98. *Flory P. J.*, Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N.Y., 1953, p. 252.
99. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 838 (1966).

Глава 6

АСИММЕТРИЧНЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ЦЕПИ

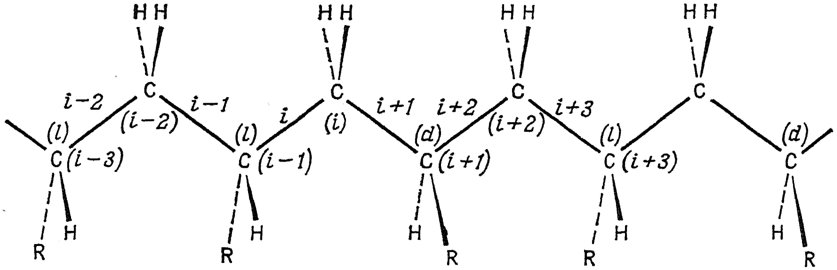
§ 1. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ

Наличие асимметрического центра в цепной молекуле приводит к различию между правыми и левыми поворотами, которое в других случаях отсутствует. Взаимодействия, вызываемые поворотами φ и $-\varphi$ вокруг скелетной связи вблизи асимметрического центра, вообще говоря, отличаются друг от друга, и состояния, получаемые в результате этих поворотов, встречаются с различной вероятностью, что отличает асимметричную цепь от симметричной.

Из различных видов цепных молекул, состоящих из повторяющихся единиц с одним или более асимметрическими центрами в стереохимическом смысле этого термина, мы сосредоточим наше внимание на двух классах, а именно на рассматриваемых в этой главе виниловых полимерах

$$H(-CH_2-CHR)_{n/2}-CH_3 \qquad (A)$$

и на полипептидах, которые рассматриваются в следующей главе. У типичных виниловых полимеров R может представлять собой Cl, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $COOCH_3$ и т. д.



Фиг. 47. Участок атактической виниловой цепи.

Асимметрические центры обозначаются *d* и *l*, согласно условию, принятому в тексте. Порядковые индексы, относящиеся к атомам цепи, приведены в скобках.

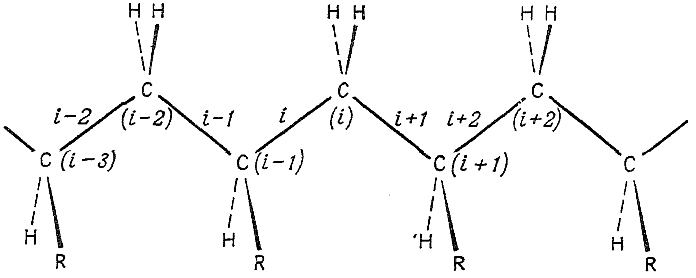
На фиг. 47 показан участок виниловой цепи в плоской *транс*-конформации, или в полностью вытянутой форме. Приведенная цепь

атактична, в ней последовательные группы R расположены более или менее хаотически по обеим сторонам плоскости фигуры. В этом отношении положение данной группы R определяется (для выбранной ориентации полностью вытянутой цепи; см. ниже) стереохимической конфигурацией асимметрического углерода (CHR), к которому она примыкает. Стереохимическая конфигурация асимметрического атома является характеристикой структуры, инвариантной к конформационным изменениям. Для удобства мы произвольно обозначим те углеродные атомы, у которых группы R находятся перед плоскостью фигуры, буквой *d* (*d* -центры), а те, у которых группы R лежат за плоскостью фигуры, буквой *l* (фиг. 47).

Важно отметить, что связи C — R и C — H каждой группы CHR можно поменять местами относительно плоскости фигуры поворотом на 180° вокруг вертикальной оси в плоскости. При этом группы R, находящиеся перед плоскостью, переходят за плоскость и наоборот. Концы цепи меняются местами, и последовательность единиц и связей, отсчитываемая слева направо, также меняется при этой операции. Асимметрические *d*-центры превращаются в *l*-центры, а *l* превращаются в *d*. Таким образом, эти обозначения произвольны [1]. Они становятся абсолютными только в том случае, если концы цепи отличаются друг от друга. Мы полагаем, что это различие отсутствует или, если оно имеет место, считаем его тривиальным. Существенным, однако, является соотношение стереохимических конфигураций соседних асимметрических центров. Так, одинаково обозначаемые пары, т. е. *dd* и *ll*, хотя и могут переходить друг в друга при вышеупомянутом повороте вокруг оси, но не могут превращаться в пары *dl* или *ld* ни при каких операциях симметрии. Пары *ll* и *dd* мы называем изотактическими, а пары *dl* и *ld* — синдиотактическими, следуя терминологии, введенной Натта и др. [1]. В частности, цепь, характеризуемую неопределенно длинными последовательностями единиц с одной и той же стереохимической конфигурацией их асимметрических центров, мы называем *изотактической* цепью, а цепь, в которой конфигурации этих центров регулярно (или почти регулярно) чередуются,— *синдиотактической* цепью [1]. Такие цепи представлены на фиг. 48 и 49 соответственно. Надо иметь в виду, что *d*-изотактическая цепь, или последовательность, становится *l*-изотактической цепью, или последовательностью, при повороте вокруг оси. Пара *dl* инвариантна относительно поворота вокруг вертикальной оси на фиг. 49; при таком повороте *d*-центр становится *l*-центром и *l* становится *d*, но одновременно меняется их порядок в цепи и пара *dl* сохраняется. Пары *dl* и *ld* принципиально различаются, так как они переходят друг в друга лишь при мнимых операциях, таких, как зеркальное отражение.

---

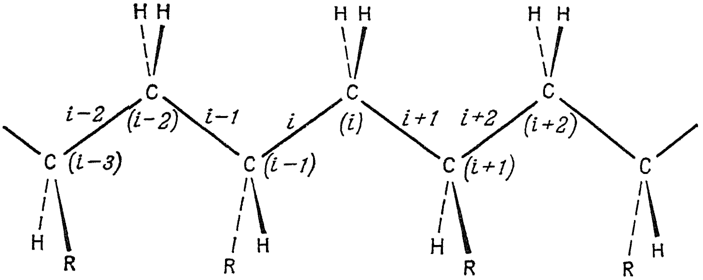
[1]) Асимметрические центры, отличающиеся в абсолютном смысле, мы обозначаем D и L; см. гл. 7.



Фиг. 48. Изотактическая цепь, показанная в плоской *транс*-конформации и ориентированная таким образом, что асимметрические центры находятся в (произвольной) *d*-конфигурации.

Можно избежать искусственного различия между *d*- и *l*-центрами в виниловых цепях в той мере, в какой это касается соседних пар (диад), если воспользоваться хорошо известной стереохимической терминологией органической химии, согласно которой пара *dd* или *ll* называется *мезо*-парой (физически идентичной парой), а пара *dl* или *ld* — рацемической (зеркально отражаемой парой). Ниже мы покажем, что виниловые цепи любой определенной стереопоследовательности можно рассматривать в терминах матриц для *мезо*- и рацемических диад, не касаясь *d*- или *l*-конфигураций асимметрических центров. Однако вначале удобно произвольно выбрать один из конечных скелетных атомов цепной молекулы в качестве нулевого и тем самым устранить условность различия между *d* и *l*. Результат анализа, конечно, должен быть независим от выбора начала цепи.

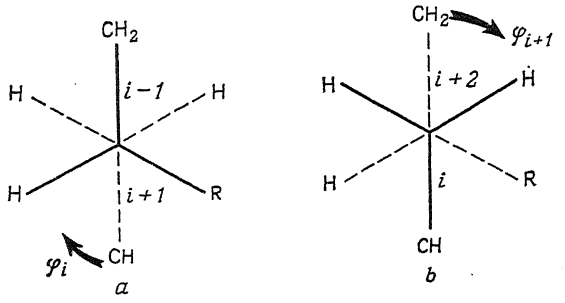
Присутствие привеска R у чередующихся атомов главной цепи приводит к многочисленным стерическим взаимодействиям. Хотя число взаимодействий в рассматриваемых здесь виниловых цепях очень велико, им соответствуют аналогичные взаимодействия в *н*-алканах, рассмотренных в § 2 и 3 предыдущей главы. Поэтому приведенные там результаты можно применить в целях последующего анализа.



Фиг. 49. Синдиотактическая виниловая цепь.

§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА [1])

Выбрав произвольно один из концов цепи в качестве нулевого атома, мы рассмотрим пару связей i и $i+1$ на фиг. 47 и 48, находящуюся между двумя замещенными углеродами, а именно между атомами $i-1$ и $i+1$. Пусть оба они являются *d*-центрами, как на фиг. 48. Атомы и группы, участвующие во взаимодействиях первого порядка (т. е. через три связи), которые зависят лишь от одного угла поворота, показаны на фиг. 50, *а* и *б*. Фиг. 50, *а* соответствует виду



Фиг. 50. Диаграммы, иллюстрирующие нековалентные взаимодействия, зависящие от одного угла поворота: *а* — от φ_i, *б* — от φ_{i+1}.

Связи на втором плане, т. е. примыкающие к скелетному атому более высокого индекса (i на фиг. 50, *а* и $i+1$ на фиг. 50, *б*) показаны штриховыми линиями. Оба асимметрических центра представлены в *d*-конфигурации.

вдоль связи i, а фиг. 50, *б* — виду вдоль связи $i+1$. В приближении, согласно которому CH_2 и CH можно считать бесструктурными образованиями, взаимодействия первого порядка, связанные соответственно с φ_i и φ_{i+1}, не зависят от поворотов вокруг примыкающих связей. В *транс*-конформации, показанной на фиг. 50, *а*, группа CH, присоединенная к связи $i+1$, близка к привеску R; в g^+-состоянии, получаемом поворотом по часовой стрелке CH и двух атомов H, лежащих на штриховых линиях, группа CH удалена от R и соответственно близка к CH_2; в g^--состоянии CH находится между CH_2 и R и взаимодействует с обоими.

Для описания вклада от взаимодействия первого порядка в g^+-конформации можно выбрать статистический вес σ в соответствии со схемой, применяемой для *н*-алканов и полиметилена. В той мере, в какой группу CH можно считать эквивалентной группе CH_2, взаимодействие в этой конформации соответствует взаимодействию для g^+- или g^--состояния в *н*-алканах, рассматриваемых в предыдущей главе. Аналогичные взаимодействия между CH и R в *транс*-

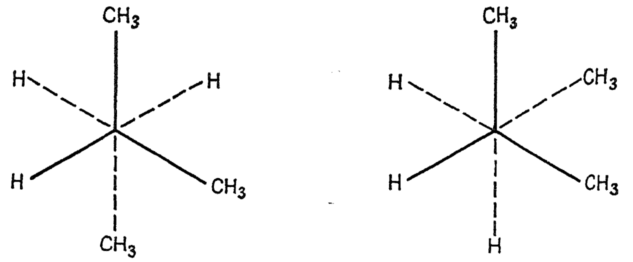
[1]) Рассмотрение виниловых полимерных цепей, приведенное в этом и последующих параграфах, в значительной части заимствовано из работы [2].

конформации характеризуются весом $\sigma\eta$. Если R эквивалентно CH_2, то $\eta = 1$; в противном случае η представляет собой отношение статистического веса для взаимодействия первого порядка с участием R к статистическому весу для такого же взаимодействия с участием CH_2. Наконец, статистический вес конформации g^-, в которой CH участвует во взаимодействиях как с CH_2, так и с R, мы обозначим $\sigma\tau$. Разделив каждый из этих статистических весов на σ, мы получим η, 1 и τ для набора, представляющего взаимодействия первого порядка, характерные соответственно для состояний t, g^+ и g^- относительно связи i. Они могут быть включены в диагональную матрицу

$$\mathbf{D}'_d = \mathrm{diag}(\eta,\ 1,\ \tau), \qquad (6.1)$$

согласно процедуре, введенной в предыдущей главе. Индекс d обозначает характер асимметрии i—1-й группы CHR.

Исходя из анализа термодинамических функций и спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров 2-метил-

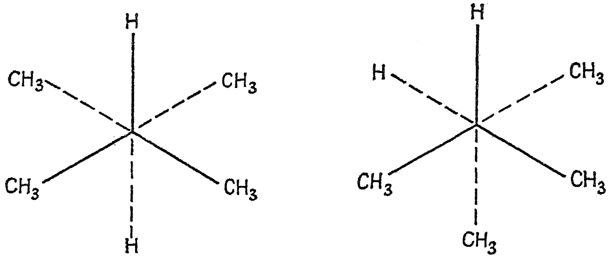


Ф и г. 51. Конформеры 2-метилбутана.

бутана, Скотт и др. [3] сделали вывод о том, что конформация с симметрией C_s по крайней мере на несколько килокалорий на моль менее устойчива, чем форма C_1 (фиг. 51). Дипольные моменты для аналогичного хлорированного этана — 1, 1, 2-трихлорэтана, определенные в некотором интервале температур Томасом и Гвинном [4], свидетельствуют о разности энергий соответствующих конформеров, приблизительно равной 4 *ккал/моль*. Кулоновские отталкивания между диполями С — Cl могут способствовать преобладанию формы C_1, но если разность энергий между ними, действительно, имеет такую величину, то главным фактором нужно считать стерические отталкивания между атомами Cl. Очевидно, стерические отталкивания приводят к подобному же преобладанию конформации C_1 для 2-метилбутана. Отталкивание через три связи в форме C_1, соответствующее состояниям t и g^+ на фиг. 50, *a*, может быть уменьшено поворотом на угол φ, несколько отличающийся (возможно, на 10°, см. ниже) от показанной симметричной конформации. Такое уменьшение невозможно для формы C_s (фиг. 51), соответствующей состоянию g^- на

фиг. 50, *а*, так как в этом случае конечная метильная группа испытывает отталкивание от каждой из двух групп, действующих в противоположных направлениях. Этому объяснению соответствует тот наблюдаемый факт, что разность энергий двух конформеров 2,3-диметилбутана [3], показанных на фиг. 52, не превышает 0,1 *ккал/моль*. В этом случае стерические взаимодействия между заместителями не могут быть уменьшены изменением поворотов в любой из форм. Различие в энергии соответствующих конформеров 1, 1, 2, 2-тетрахлорэтана также мало [4].

Другие данные свидетельствуют о том, что приведенные оценки разности энергий форм C_s и C_1 2-метилбутана, возможно, завышены. Спектр комбинационного рассеяния жидкого и кристаллического



Фиг. 52. Конформеры 2,3-диметилбутана.

углеводорода, исследованный Брауном и Шеппардом [5], указывает на наличие двух конформеров в жидкости даже при температуре замерзания. Конформационные энергии конформеров C_s и C_1, оцененные [2, 6] методами, описанными в предыдущей главе, указывают на разность около 1 *ккал/моль*. В свете этих несколько противоречащих друг другу данных мы можем только заключить, что статистический вес τ, соответствующий эффекту отталкиваний в g^--состоянии для связи i на фиг. 50, *а*, относительно отталкиваний, имеющих место в g^+-состоянии, должен быть меньше, чем σ. По-видимому, при обычных температурах эта величина лежит в интервале $0{,}1 < \tau < 0{,}4$, а не имеет значения $\tau \leqslant 0{,}01$, следующего из анализа термодинамических данных для 2-метилбутана [3].

Соответствующий анализ поворотов вокруг связи $i+1$ на фиг. 50, *б* дает

$$\mathbf{D}''_d = \mathrm{diag}(\eta, \tau, 1). \qquad (6.2)$$

Здесь индекс d обозначает конфигурацию $i+1$-й группы CHR. Таким образом, индекс у $\mathbf{D}'$ в выражении (6.1) относится к левой группе CHR в диаде, а индекс у $\mathbf{D}''$ в выражении (6.2) — к правой группе CHR. Очевидно, что для единиц l

$$\mathbf{D}'_l = \mathrm{diag}(\eta, \tau, 1), \qquad (6.3)$$

$$\mathbf{D}''_l = \mathrm{diag}(\eta, 1, \tau). \qquad (6.4)$$

Соотношения

$$\mathbf{D}'_d = \mathbf{D}''_l, \qquad \mathbf{D}'_l = \mathbf{D}''_d \tag{6.5}$$

согласуются с инвариантностью относительно поворота всей цепи.

Можно ожидать, что отталкивания между стерически взаимодействующими группами приводят к изменению положений потенциальных минимумов, подобному тому, с которым мы встречались в случае полиметиленовых цепей в предыдущей главе. Поэтому, как видно из фиг. 50, *а*, состояния t и g^+ относительно связи i могут быть сдвинуты к $\varphi' = \Delta\varphi$ и $2\pi/3 - \Delta\varphi$ соответственно; при этом угол $\Delta\varphi$ считается положительным, т. е. углы φ' для этих двух минимумов становятся несколько ближе друг к другу. В приближении стерической эквивалентности групп CH_2 и R, согласно приведенному выше, положение g^- должно оставаться неизменным при $-2\pi/3$. В этом же приближении поворотные состояния t и g^- относительно связи $i+1$ (фиг. 50, *б*) должны быть смещены к $\varphi''_t = -\Delta\varphi$ и к $\varphi''_{g^-} = -(2\pi/3 - \Delta\varphi)$. Таким образом, в приближении стерической эквивалентности R и CH_2 изменение положений различных потенциальных минимумов внутреннего вращения можно определить одним параметром $\Delta\varphi$. Приведем соответствующие значения углов [1]):

$$\varphi'_t = \Delta\varphi, \qquad \varphi'_{g^+} = \frac{2\pi}{3} - \Delta\varphi, \qquad \varphi'_{g^-} = -\frac{2\pi}{3} \tag{6.6}$$

и

$$\varphi''_t = -\Delta\varphi, \qquad \varphi''_{g^+} = \frac{2\pi}{3}, \qquad \varphi''_{g^-} = -\frac{2\pi}{3} + \Delta\varphi \tag{6.7}$$

для *d*-конфигураций асимметрических центров. Для *l*-центров значения углов φ' и φ'' следует поменять местами в соответствии с правилами симметрии, выраженными соотношениями (6.5). Надежная

[1]) Предположение о том, что положения невозмущенных *транс*- и *гош*-состояний осуществляются через равные интервалы в 120°, справедливо лишь в том случае, если все валентные углы тетраэдрические. Углы CCC в изобутане равны 111° [7], и *скелетные* углы в изотактических поли-α-олефинах равны 114,5° [8]. Если *все* углы CCC в полипропилене положить равными 112°, то геометрические требования для вторичных и четвертичных углеродов главной цепи дают [2]

$$\angle\, CCH = 106{,}8^\circ \text{ у четвертичных углеродов,}$$

$$\angle\, CCH = \angle\, HCH = 110^\circ \text{ у вторичных углеродов.}$$

Если симметричное скрещивание связей приводит к поворотным *гош*-минимумам, то они осуществляются при $\varphi = \pm 126{,}8^\circ$ вместо $\pm 120^\circ$. Для простоты мы ниже считаем, что *гош*-состояниям соответствует $\pm 120^\circ$ при отсутствии взаимодействий первого и второго порядков. Иначе говоря, положения различных поворотных состояний рассматриваются при упрощающем предположении тетраэдрической симметрии. Это предположение не исключает возможности применения при численных оценках характеристического отношения валентного угла $\pi - \theta$ главной цепи, отличного от симметричного.

оценка $\Delta\varphi$ затруднена [2]. Анализ взаимодействий первого порядка дает значение меньше 10°. Однако рассмотрение взаимодействий второго порядка приводит к несколько большему значению (см. § 3).

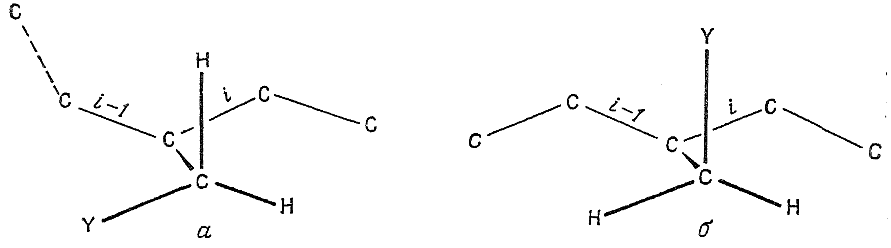
§ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Взаимодействия между группами, разделенными четырьмя связями, играют чрезвычайно важную роль в виниловых цепях. Прежде всего мы рассмотрим взаимодействия, связанные с поворотами вокруг пары связей $i-1$, i на фиг. 47, 48 и 49, т. е. пары связей, примыкающей к группе CHR в цепи. Соответствующее взаимодействие второго порядка, зависящее от φ_{i-1} и φ_i, включает i — 3-ю и $i+1$-ю группы CH. Множитель статистического веса мы обозначим ω; при этом подразумевается, что это взаимодействие должно быть похожим на взаимодействие двух групп CH_2 в g^+g^--конформации ПМ, для которого в гл. 5 применяется тот же символ. Зависимость стерического перекрытия двух групп CH от углов внутреннего вращения не связана со стереохимической конфигурацией группы CHR и ее соседей. Следовательно, эти взаимодействия можно выразить аналогично тому, как это сделано для цепи ПМ [ср. выражение (5.8)], в виде

$$\mathbf{V}'_d = \mathbf{V}'_l = \mathbf{V}' = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \omega \\ 1 & \omega & 1 \end{bmatrix}. \qquad (6.8)$$

Если R — функциональный заместитель типа $CH_2 - Y$, например $CH_2 - CH_3$, $CH_2 - CH_2 - Y'$ или $CH_2 - O - Y'$, в котором атом или группа, отделенные от главной цепи двумя связями, сравнимы по размеру с CH_2, то $\mathbf{V}$ надо видоизменить [2]. Группа Y может расположиться без затруднения при условии, что одна или обе скелетные связи, примыкающие к замещенному атому углерода, находятся в *гош*-конформации, подобно тому как это показано на фиг. 53, *а*. Так, если либо связь $i-1$, либо связь i находятся в состоянии $g^{\pm}$, то промежуточная группа R такого типа может принимать конформацию, не осложненную стерическими отталкиваниями, тем самым приводя к множителю, сравнимому с τ или ω. Однако если обе эти скелетные связи находятся в *транс*-форме, то возникает ситуация, показанная на фиг. 53, *б*, где α-углерод заместителя помещен (произвольно) перед плоскостью, в которой расположен участок цепи, состоящий из пяти показанных атомов углерода главной цепи. Из трех поворотных изомеров связи $C - CH_2Y$ только показанный на фигуре не имеет стерических перекрытий через четыре связи между Y и одной из скелетных метиленовых групп (обозначенных лишь как C), находящихся на концах показанного участка цепи, и в этой конформации группа Y участвует во взаимодействиях

первого порядка с *обоими* соседними атомами углерода главной цепи. Поэтому конформации, представленной на фиг. 53, *б*, соответствует множитель статистического веса, соизмеримый с τ, но не обязательно равный ему ввиду различия групп, участвующих во взаимодействии. Отражением стерических затруднений, испытываемых группой Y в любом поворотном состоянии привесков, является



Фиг. 53. Конформации функциональной боковой цепи, расположенной между двумя скелетными связями: *а* — в конформации $g^+; t$ и *б* — в конформации $t; t$ [2].

введение множителя $\tau^* < 1$ для скелетной конформации, показанной на фиг. 53, *б*. Этот множитель применяется для всех пар связей $t; t$. Точка с запятой в данном случае означает, что обе связи в состоянии t расположены по обеим сторонам замещенного атома цепи. Для пары *транс*-связей между двумя последовательными группами CHR, обозначаемой tt, множитель τ^* не требуется. Очевидно также, что этот множитель не требуется и для первой единицы в цепи, характеризуемой формулой (A) на стр. 221.

Можно ввести таким способом τ^*, если переписать $\mathbf{V}'$ в следующем виде [2]:

$$\mathbf{V}' = \begin{bmatrix} \tau^* & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \omega \\ 1 & \omega & 1 \end{bmatrix} \qquad (6.9)$$

для каждой единицы в цепи, кроме первой. Это изменение не существенно для идеальных изотактических цепей, где *транс*-пары встречаются редко. В синдиотактических и атактических цепях встречаются определенные выше пары $t; t$, поэтому множитель $\tau^* < 1$ приобретает существенное значение. Однако если R представляет собой нефункциональную группу, подобную CH_3, то τ^* можно заменить на единицу и применять выражение (6.8).

Взаимодействия через четыре связи, относящиеся к такой паре связей, как i, $i + 1$, расположенной между группами CHR, более многочисленны. Они включают группы, присоединенные непосредственно к скелетным углеродным атомам $i - 1$ и $i + 1$. Этими группами являются CH_2 и R. Взаимодействия, в которых участвует R,

зависят в основном от той части R, которая непосредственно примыкает к цепи. Так, если R относится к типу CH_2 — Y, то соответствующие взаимодействия с участием R зависят главным образом от CH_2. Природа Y обычно не имеет значения. Если группа R типа O — Y, то стерические перекрытия для взаимодействий второго порядка с участием R уменьшаются по сравнению с взаимодействиями для CH_2 — Y вследствие малого ван-дер-ваальсова радиуса O. Однако если группы, непосредственно присоединенные к остову цепи, больше чем CH_2, например если это группы C_6H_5 или C_6H_4— Y, то отталкивания, препятствующие перекрытиям второго порядка, увеличиваются.

Проводимый ниже анализ в основном относится к цепям, в которых заместитель R представляет собой CH_2 — Y. Тем не менее результаты применимы и к цепям, в которых часть R, непосредственно примыкающая к цепи, превосходит по размерам CH_2.

Для простоты мы примем, что взаимодействия второго порядка CH_2 с CH_2, CH_2 с R и R с R не отличаются друг от друга, и поэтому для всех этих взаимодействий можно применять один и тот же множитель статистического веса. Кроме того, этот множитель можно принять равным параметру ω, введенному выше для взаимодействия второго порядка CH с CH. Последствия этих довольно значительных приближений скрадываются тем обстоятельством, что для представляющих главный интерес привесков R каждое из взаимодействий, описываемых ω, настолько велико, что для всех них ω стремится к нулю. Следовательно, вклады конфигураций, на которых сказываются эти приближения, очень малы.

Комбинации поворотных изомеров φ_i и φ_{i+1}, которые приводят к различным приведенным выше взаимодействиям второго порядка, зависят от стереохимических конфигураций *обоих* асимметрических центров диады, соединенных этой парой связей. Рассмотрим сначала диаду *dd*, показанную на фиг. 48. Анализ различных конформаций сразу дает [2]

$$\mathbf{V}''_{dd} = \begin{bmatrix} \omega & \omega & 1 \\ 1 & \omega & \omega \\ \omega & \omega^2 & \omega \end{bmatrix}.$$

Взаимодействия, представленные элементами ω, легко идентифицируются с помощью фиг. 48 или путем исследования молекулярных моделей. Элемент ω^2 отражает тот факт, что в поворотной паре g^-g^+ осуществляются два таких взаимодействия: одно из них включает две группы CH_2, другое — пару R. Статистический вес этого состояния можно считать эффективно равным нулю, что мы и делаем в дальнейшем. Таким образом, матрицу статистических весов $\mathbf{V}''_{dd}$ можно

представить в виде

$$\mathbf{V}''_{dd}=\begin{bmatrix}\omega & \omega & 1\\ 1 & \omega & \omega\\ \omega & 0 & \omega\end{bmatrix}. \qquad (6.10)$$

Анализ других диад дает матрицу

$$\mathbf{V}''_{dl}=\begin{bmatrix}1 & \omega & \omega\\ \omega & 1 & \omega\\ \omega & \omega & 0\end{bmatrix}, \qquad (6.11)$$

которая может быть получена циклической перестановкой столбцов матрицы $\mathbf{V}''_{dd}$, а также матрицу

$$\mathbf{V}''_{ld}=\begin{bmatrix}1 & \omega & \omega\\ \omega & 0 & \omega\\ \omega & \omega & 1\end{bmatrix}, \qquad (6.12)$$

получаемую циклической перестановкой строк матрицы $\mathbf{V}''_{dd}$, и матрицу

$$\mathbf{V}''_{ll}=\begin{bmatrix}\omega & 1 & \omega\\ \omega & \omega & 0\\ 1 & \omega & \omega\end{bmatrix}, \qquad (6.13)$$

получаемую из $\mathbf{V}''_{dd}$ применением обеих этих операций или путем перестановки вторых и третьих строк и столбцов. В каждом случае состоянию, включающему два взаимодействия второго порядка, приписывается вес, равный нулю.

Хотя матрицы $\mathbf{V}''$ (6.10) — (6.13) применимы к большинству виниловых полимеров, можно отметить некоторые исключения. Если R = Cl, то взаимодействия второго порядка с участием этого сравнительно небольшого привеска оказываются в значительной степени разрешенными, что видно из анализа модельных соединений [9—11]. В этом случае может оказаться необходимым различать несколько взаимодействий второго порядка, которым приписываются различные статистические веса в зависимости от характера взаимодействующих групп [1]. В аналогах поливинилового спирта, в котором R представляет собой группу OH, наблюдается преобладание конформаций с соседними группами OH, находящимися в положении, способствующем образованию водородной связи [9, 13]. В этом случае выгодны взаимодействия через четыре связи групп OH друг с другом ($\omega > 1$), и нужно различать ω, соответствующие нескольким взаимодействиям второго порядка. Уточнение изложенных методов для рассмотрения этих примеров здесь не проводится.

[1]) Вильямс, неопубликованные данные.

§ 4. МАТРИЦЫ СТАТИСТИЧЕСКИХ ВЕСОВ И ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫЕ КОНФОРМАЦИИ

Как подчеркивалось выше, взаимодействия, зависящие более чем от двух последовательных скелетных связей, могут играть только второстепенную роль. Поэтому взаимодействия высшего порядка (в этом смысле) можно не учитывать, и статистические веса можно получить соответственно из матриц $\mathbf{U}' = \mathbf{V}'\mathbf{D}'$ и $\mathbf{U}'' = \mathbf{V}''\mathbf{D}''$ порядка 3 3. Таким образом, из выражений (6.1), (6.2), (6.9) и (6.10) мы получаем для двух связей в диаде dd матрицы [2]

$$\mathbf{U}'_d = \begin{bmatrix} \eta\tau^* & 1 & \tau \\ \eta & 1 & \tau\omega \\ \eta & \omega & \tau \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{U}''_{dd} = \begin{bmatrix} \eta\omega & \tau\omega & 1 \\ \eta & \tau\omega & \omega \\ \eta\omega & 0 & \omega \end{bmatrix}. \tag{6.14}$$

Первая матрица статистических весов применима к связям, которые, подобно связи i, соединяют CHR с CH_2; матрица $\mathbf{U}''$ применима к связям, которые, как связь $i+1$, соединяют CH_2 с CHR. Каждый элемент матрицы $\mathbf{U}'$ представляет собой множитель, входящий в общий статистический вес, соответствующий тому случаю, когда связи i приписано состояние φ_i, а связи $i-1$ — состояние φ_{i-1}. Элементы $\mathbf{U}''$ играют ту же роль в отношении связи $i+1$.

Соответствующие матрицы статистических весов для диады ll, согласно выражениям (6.3), (6.4), (6.9) и (6.13), имеют вид

$$\mathbf{U}'_l = \begin{bmatrix} \eta\tau^* & \tau & 1 \\ \eta & \tau & \omega \\ \eta & \tau\omega & 1 \end{bmatrix}; \qquad \mathbf{U}''_{ll} = \begin{bmatrix} \eta\omega & 1 & \tau\omega \\ \eta\omega & \omega & 0 \\ \eta & \omega & \tau\omega \end{bmatrix}. \tag{6.15}$$

Для расположений dl и ld (синдиотактических) пары асимметрических атомов углерода, соединенных связями i и $i+1$ [см. выражения (6.2), (6.4), (6.11) и (6.12)], получаем

$$\mathbf{U}''_{dl} = \begin{bmatrix} \eta & \omega & \tau\omega \\ \eta\omega & 1 & \tau\omega \\ \eta\omega & \omega & 0 \end{bmatrix}, \tag{6.16}$$

$$\mathbf{U}''_{ld} = \begin{bmatrix} \eta & \tau\omega & \omega \\ \eta\omega & 0 & \omega \\ \eta\omega & \tau\omega & 1 \end{bmatrix}. \tag{6.17}$$

Матрицы $\mathbf{U}'$, применяемые совместно с $\mathbf{U}''_{dl}$ и $\mathbf{U}''_{ld}$, выражаются соответственно в виде (6.14) и (6.15). Как отмечалось выше, τ^* должно быть заменено единицей в матрице $\mathbf{U}'$ для первого звена цепи. Это обстоятельство существенно лишь для вопросов, рассматриваемых в § 9.

Матрицы $\mathbf{U}'_l$, $\mathbf{U}''_{ll}$ и $\mathbf{U}''_{ld}$ получаются соответственно из $\mathbf{U}'_d$, $\mathbf{U}''_{dd}$ и $\mathbf{U}''_{dl}$ путем перестановки вторых и третьих строк и столбцов, как это прямо следует из соображений симметрии. На данном этапе мы не пользуемся упрощениями, следующими из этих соображений, а продолжаем считать, что различие между *d*- и *l*-центрами имеет абсолютный характер.

Рассмотрим цепь, в которой $\omega < 1$, $\tau\omega < 1$ и $\eta \approx 1$. Эти условия выполняются почти во всех случаях, если заместитель R представляет собой CH_3, $CH_2 - Y$ или еще большую группу. Во втором столбце табл. 12 приведены предпочтительные конформации для пары связей i, $i+1$ в пределах диады с указанной стереохимической асимметрией. Эти конформации получены в соответствии с элементами матриц $\mathbf{U}''$. Пригодность этих конформаций для рассматриваемых диад зависит также от соседних пар связей, описываемых матрицами $\mathbf{U}'$. Надлежащие элементы, которые следует выбрать в каждой из них, зависят в свою очередь от конформаций связей вне рассматриваемой диады и, следовательно, от стереохимических конфигураций соседних единиц. Поэтому для дальнейшего рассмотрения необходимо установить стереохимическую конфигурацию соседних асимметрических центров.

Для цепи, изотактической по всей длине, конформации всех единиц цепи могут быть получены с помощью матриц $\mathbf{U}'_d$ и $\mathbf{U}''_{dd}$ из конформаций, приведенных во втором столбце табл. 12. При этом

Таблица 12

Предпочтительные конформации виниловых цепей

Стереохимическая конфигурация диады i, $i+1$	Предпочтительные конформации диад	Соответствующая стереорегулярная цепь	Предпочтительные конформации стереорегулярной цепи	Статистический вес на единицу (две связи)
dd	g^+t	Изотактическая, *d*	$(g^+t)\,(g^+t)$ и т. д.	η
	tg^-		$(tg^-)\,(tg^-)$ и т. д.	η
ll	g^-t	Изотактическая, *l*	$(g^-t)\,(g^-t)$ и т. д.	η
	tg^+		$(tg^+)\,(tg^+)$ и т. д.	η
dl	$\overset{g^+}{t}\,\overset{g^+}{t}$	Синдиотактическая, *dl dl* и т. д.	$(g^+g^+)\,(tt)\,(g^+g^+)\,(tt)$ и т. д.	η
			$(tt)\,(g^-g^-)\,(tt)\,(g^-g^-)$ и т. д.	η
ld	$\overset{g^-}{t}\,\overset{g^-}{t}$		$(tt)\,(tt)\,(tt)\,(tt)$ и т. д.	$\eta^2\tau$ *

можно обойтись без статистических весов τ и ω, которые предполагаются малыми. Конформации, приведенные в четвертом столбце, являются единственными, удовлетворяющими этому условию. Этот результат неявно отражен в матрицах статистических весов. Иссле-

дование структурных элементов, показанных на фиг. 48, или масштабных моделей также показывает, что лишь эти конформации свободны от значительных стерических конфликтов. Эти конформации представляют собой правые и левые спирали 3_1 Натта — Коррадини [14, 15], которые были найдены в устойчивых кристаллических формах для изотактических цепей, содержащих заместители $R = CH_3$, C_2H_5 или C_6H_5 [16].

Наличие в цепи чередующихся последовательностей правых g^+t и левых tg^- спиралей приводит к дополнительному множителю τ^* для пары связей t; t, как указано на стр. 229. Для нефункционального привеска, такого, как CH_3, с $\tau^* \approx 1$ эта конформация легко осуществляется. Обратный «переход» $(tg^-) \rightarrow (g^+t)$ включает по крайней мере одно перекрывание второго порядка и поэтому хотя бы один множитель ω. Как и выше, этот результат следует из матриц статистических весов или может быть получен анализом моделей изотактической цепи. Таким образом, участок левой спирали может следовать за участком правой спирали с одним множителем τ^*, но обратный переход чрезвычайно невыгоден. Поэтому преобладающие конформации всей изотактической молекулы состоят из двух спиральных участков — одного правого и другого левого. Они могут быть описаны следующим образом:

$$(g^+t)^y;\ (tg^-)^{x-y-1},$$

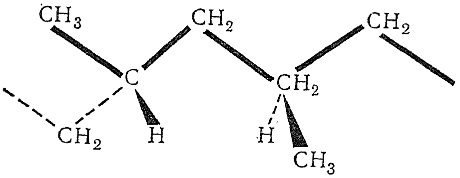
где $0 \leqslant y \leqslant x - 1$.

Приведенные результаты относятся к изотактической d-цепи. Соответствующие данные для l-цепи приведены в табл. 12. Две пары конформаций согласуются с эквивалентностью d- и l-цепей, которые, очевидно, переходят друг в друга в результате поворота всей цепи.

В синдиотактической цепи возможно большее разнообразие конформаций. Четвертый столбец табл. 12 содержит преобладающие конформации, выбранные тем же методом, что и выше. Они включают эквивалентные пары правых и левых спиралей со статистическим весом η на структурную единицу и сплошную *транс*-форму, вес которой равен $\eta^2\tau^*$. Преобладание этих конформаций подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [17]. Первая из этих конформаций более распространена среди кристаллических синдиотактических полимеров, чем вторая. Можно ожидать, что преобладание одной формы над другой зависит как от η, так и от τ^*. В синдиотактических цепях эти параметры играют большую роль, чем в изотактических цепях. Необходимо отметить также легкость, с которой правые и левые спиральные формы и *транс*-форма перемешиваются в пределах одной и той же синдиотактической цепи; переход от одной формы к другой происходит очень легко.

Если взаимодействия R равны взаимодействиям CH_2 и если $\tau^* = 1$ (условия, которые приближенно выполняются в случае $R = CH_3$), то все предпочтительные конформации, приведенные в табл. 12 для различных видов диад, становятся эквивалентными.

Прототипом такой ситуации является изотактический полипропилен [1])



Перестановка группы CH_3 и конечной группы CH_2 в изображенном участке воспроизводит предпочтительные конформации других диад.

На фиг. 54 показаны результаты расчетов конформационной энергии для пары связей i, $i+1$ в области предпочтительной конформации, выполненных Борисовой и Бирштейн [18] для изотактического полипропилена. На фиг. 55 показаны результаты таких же расчетов для низкомолекулярного аналога 2,4-диметилпентана, выполненных Флори и др. [2]. В этом расчете применялись те же функции и параметры, что и в расчете для *н*-пентана, описанном в предыдущей главе. Поверхности конформационной энергии, приведенные на фиг. 54 и 55, похожи друг на друга, несмотря на различные функции, применяемые для описания взаимодействия атомных пар. Принятие тетраэдрических углов приводит к рассчитанным значениям $\Delta\varphi$ смещения относительно симметричных положений 120 и 0°, близким к 15—20° (фиг. 54, *а* и 55, *а*). Если для валентных углов принять несколько большие значения: 114° на фиг. 54, *б* и 112° на фиг. 55, *б* для *всех* углов $\angle$ CCC, то получается минимум вблизи симметричного положения g^+t. Однако заметная «долина» возникает вдоль линии $\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi_3 = \Delta\varphi$, причем $\Delta\varphi$ измеряется относительно симметричного положения, находящегося на пересечении штриховых линий на фиг. 55, *б*. Вычисленная энергия меньше, чем RT, в интервале около 20° вдоль этой линии. Таким образом, расчеты свидетельствуют о значительной свободе конформаций вблизи каждой из предпочтительных конформаций g^+t и tg^-.

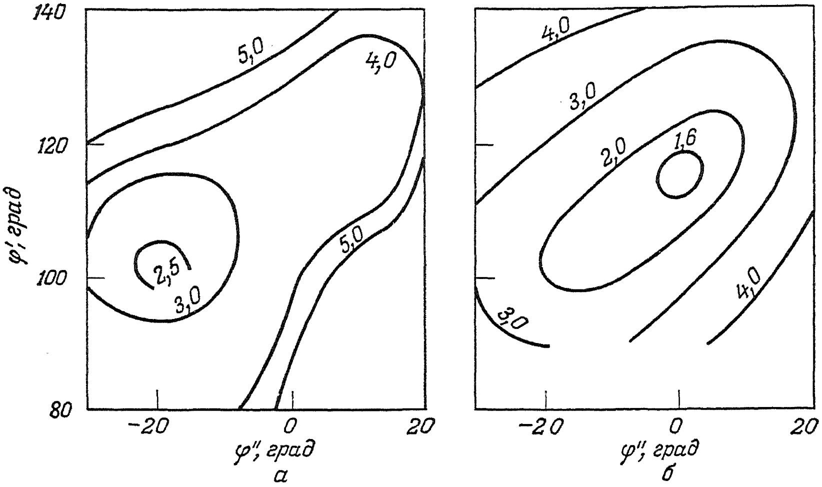
Валентные углы и другие данные, необходимые для расчета энергий, не известны с достаточной точностью, чтобы сделать выбор между двумя диаграммами, приведенными на фиг. 54 и 55. Тем не менее из этих расчетов можно сделать следующие выводы: 1) оптимальное положение предпочтительной конформации g^+t (или tg^-)

---

[1]) Более детальный анализ, учитывающий внутримолекулярные взаимодействия между атомами водорода, присоединенными к атомам углерода, разделенным в полипропилене двумя связями, указывает на то, что η для этого полимера может быть несколько меньше единицы. Подтверждением этого вывода является наличие конформации . . .*ttgg* . . . в устойчивой кристаллической форме синдиотактического полипропилена [17].

может отличаться на $\Delta\varphi$, достигающее 15 или 20°, что влияет на оба угла, согласно выражениям (6.6) и (6.7), и 2) возможные флуктуации около минимума могут быть достаточно большими [2, 18].

В общем случае другие конформации, кроме предпочтительных, нельзя оценить с помощью одной лишь диаграммы для углов φ_i и φ_{i+1},

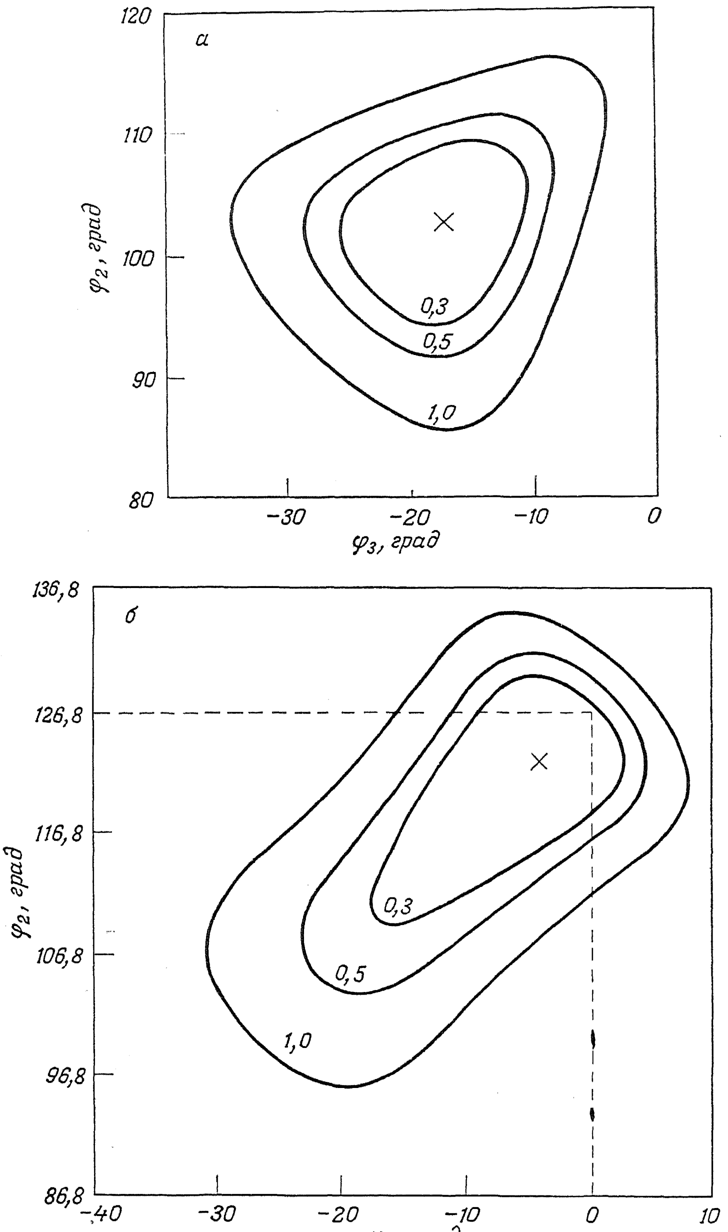


Фиг. 54. Контуры конформационной энергии для пары связей i, $i+1$ изотактического полипропилена, выраженной в килокалориях на моль.

Расчеты Борисовой и Бирштейн [18]: *а* — для тетраэдрических валентных углов и *б* — для валентных углов $\angle$ CCC $= \pi - \theta = 114°$.

как на фиг. 54 или 55. В тех случаях, когда учитываются взаимодействия через четыре связи, требуются, конечно, две такие диаграммы, одна для пары связей $i-1$, i и другая для i, $i+1$ [1]). Во взаимодействии второго порядка, обусловленном поворотами вокруг пары связей $i-1$, i, участвуют две скелетные группы CH, и поэтому

[1]) Одной контурной диаграммы достаточно для выражения энергий различных спиральных конформаций, которые можно получить, если приписать одинаковые углы поворотов каждой диаде в стереорегулярной виниловой цепи. Оси диаграммы, вычисленной при таком условии, дают значения углов поворотов φ' и φ'' для каждой единицы цепи, а не просто для одной рассматриваемой здесь диады. Контурные диаграммы, служащие для описания конформаций вдоль цепи, должны, очевидно, учитывать вклады от взаимодействий одного звена со всеми его соседями, включая и те, которые оказываются близко расположенными в результате закрученности спирали. Конформационные энергии для регулярных конформаций исследовали Ликуори и др. [19]. Диаграммы такого вида следует отличать от диаграмм, соответствующих локализованным взаимодействиям, зависящим лишь от двух углов внутреннего вращения, например φ_i и φ_{i+1}.



Фиг. 55. Конформационная энергия 2,4-диметилпентана в окрестности предпочтительной конформации, согласно расчетам Абэ и др. [2].

а — все валентные углы тетраэдрические; *б* — ∠ CCC = 112°, ∠ CCH = 106,8° у третичных углеродов и ∠ HCH = 110° (см. примечание на стр. 227). Энергии даны в килокалориях на моль относительно равной нулю энергии для минимума, расположенного в точке, обозначенной косым крестом.

это взаимодействие аналогично взаимодействиям в *н*-алканах. Поскольку каждое из более многочисленных в данном случае взаимодействий второго порядка пары связей i, $i+1$ имеет такой же характер, можно обойтись без детального индивидуального рассмотрения всех этих конформаций. Некоторые из этих стерических конфликтов уменьшаются за счет сдвигов $\Delta\varphi$, введенных в соответствии с выражениями (6.6) и (6.7). Матричные элементы ω для таких состояний могут принимать несколько большие значения. В других же состояниях взаимодействия не могут быть заметно уменьшены незначительными изменениями $\Delta\varphi$. Анализ моделей свидетельствует о том, что таким способом нельзя заметно уменьшить энергию ни у одного из состояний, приводящих к взаимодействиям второго порядка. Можно показать [2], что результат подобного смещения положения поворотных изомеров на $\Delta\varphi$, согласно (6.6) и (6.7), можно в хорошем приближении учесть, меняя лишь величины параметров τ и ω без изменения вида матриц $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''$. Поэтому матрицы статистических весов (6.14) — (6.17) можно применять независимо от значения $\Delta\varphi$.

Для большинства виниловых цепей можно ожидать, что $\tau\omega \ll 1$. Когда справедливо соотношение $\tau\omega = 0$, матрицы $\mathbf{U}$ сводятся к порядку 2×2. Это следует из способа перемножения этих матриц при получении статистической суммы. Например, в искомом произведении матрица $\mathbf{U}'_d$ должна предшествовать матрице $\mathbf{U}''_{dd}$ и следовать за ней. Поскольку второй столбец матрицы $\mathbf{U}''_{dd}$ равен нулю, если $\tau\omega = 0$, вторая строка в $\mathbf{U}'_d$ может быть опущена. Сочетание третьего столбца матрицы $\mathbf{U}'_d$ с третьей строкой $\mathbf{U}''_{dd}$ дает множители $\tau\omega$. Следовательно, эти столбец и строка могут быть также опущены. Подобный анализ различных сочетаний матриц статистических весов показывает, что при $\tau\omega = 0$ для любой последовательности асимметрических центров d и l они могут быть сведены к [2] [1])

$$\mathbf{U}'_d = \begin{matrix} & t & g^+ \\ t & \eta\tau^* & 1 \\ g^- & \eta & \omega \end{matrix}, \qquad \mathbf{U}'_l = \begin{matrix} & t & g^- \\ t & \eta\tau^* & 1 \\ g^+ & \eta & \omega \end{matrix}; \tag{6.18}$$

$$\mathbf{U}''_{dd} = \begin{matrix} & t & g^- \\ t & \eta\omega & 1 \\ g^+ & \eta & \omega \end{matrix}, \qquad \mathbf{U}''_{ll} = \begin{matrix} & t & g^+ \\ t & \eta\omega & 1 \\ g^- & \eta\omega & \omega \end{matrix}; \tag{6.19}$$

$$\mathbf{U}''_{dl} = \begin{matrix} & t & g^+ \\ t & \eta & \omega \\ g^+ & \eta\omega & 1 \end{matrix}, \qquad \mathbf{U}''_{ld} = \begin{matrix} & t & g^- \\ t & \eta & \omega \\ g^- & \eta\omega & 1 \end{matrix}. \tag{6.20}$$

[1]) Такое же уменьшение порядка возможно для начальной матрицы статистического веса, применяемой при получении статистической суммы, так как требуется лишь ее первая строка [см. выражение (3.24)]. Поэтому упрощения, описываемые выражениями (6.18) — (6.20), применимы как для бесконечных, так и для конечных цепей.

Следует отметить, что матрицы статистических весов в пределе $\tau\omega = 0$, описываемые выражениями (6.18) — (6.20), не зависят от τ, но зависят от ω. Таким образом, условие $\omega = 0$ исключает τ как параметр, но ω остается, если $\tau = 0$. Конформации, получаемые поворотом g^- на фиг. 50, *а* или g^+ на 50, *б*, в которых CH близко подходит и к CH_2, и к группе R, отстоящим на три связи, запрещены, если $\omega = 0$, хотя эти конформации не приводят к перекрытиям второго порядка. Отсюда следует, что если $\omega = 0$, то параметр τ, представляющий эти конформации, исчезает из статистической суммы и соответствующих произведений, получаемых из матриц статистических весов.

§ 5. СООТНОШЕНИЯ СИММЕТРИИ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Выше мы отметили, что матрицы $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''$ для зеркально отраженных или энантиоморфных структур [см. выражения (6.14) — (6.17)] переходят друг в друга, если переставить строку и столбец. Если $\mathbf{Q}$ — элементарная матрица

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{6.21}$$

которая осуществляет перестановку вторых и третьих строк или столбцов, то $\mathbf{U}'_l = \mathbf{Q}\mathbf{U}'_d\mathbf{Q}$, $\mathbf{U}''_{ll} = \mathbf{Q}\mathbf{U}''_{dd}\mathbf{Q}$ и $\mathbf{U}''_{ld} = \mathbf{Q}\mathbf{U}''_{dl}\mathbf{Q}$. Конечно, $\mathbf{U}'_d = \mathbf{Q}\mathbf{U}'_l\mathbf{Q}$ и т. д., что следует из равенства $\mathbf{Q}\mathbf{Q} = \mathbf{E}_3$. Поэтому надо найти только три матрицы статистических весов. Это могут быть три матрицы $\mathbf{U}'$, $\mathbf{U}''_m$ и $\mathbf{U}''_r$, определяемые следующим образом [1]):

$$\mathbf{U}' = \mathbf{U}'_d, \qquad \mathbf{U}''_m = \mathbf{U}''_{dd}, \qquad \mathbf{U}''_r = \mathbf{U}''_{dl}\mathbf{Q}, \tag{6.22}$$

где m и r обозначают соответственно *мезо-* и рацемическую матрицу. Кроме определенных в явном виде выражениями (6.22) матриц $\mathbf{U}'_d$ и $\mathbf{U}''_{dd}$, имеются еще следующие другие матрицы статистических весов:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'_l &= \mathbf{Q}\mathbf{U}'\mathbf{Q}, & \mathbf{U}''_{ll} &= \mathbf{Q}\mathbf{U}''_m\mathbf{Q}, \\ \mathbf{U}''_{dl} &= \mathbf{U}''_r\mathbf{Q}, & \mathbf{U}''_{ld} &= \mathbf{Q}\mathbf{U}''_r. \end{aligned} \tag{6.23}$$

---

[1]) Обозначения состояний для матриц $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''_m$ в форме 2×2, применяемых к схеме из трех состояний с $\tau\omega = 0$, приведены по краям матриц $\mathbf{U}'_d$ (6.18) и $\mathbf{U}''_{dd}$ (6.19). Поскольку умножаемая справа матрица $\mathbf{Q}$ переставляет второй и третий столбцы, из выражений (6.16) и (6.22) следует

$$\mathbf{U}_r = \begin{matrix} \\ t \\ g^+ \end{matrix} \begin{matrix} t & g^- \\ \left[\begin{matrix} \eta & \omega \\ \eta\omega & 1 \end{matrix}\right] \end{matrix}.$$

Статистическая сумма для винилового полимера, удовлетворяющего формуле (А) на стр.221 и состоящего из x мономерных единиц, или $n = 2x$ скелетных связей, согласно (3.24), определяется выражением

$$Z = \mathbf{J}^* \left[\prod_{(i/2)-1}^{(n/2)-1} (\mathbf{U}'_i \mathbf{U}''_{i+1}) \right] \mathbf{J}. \qquad (6.24)$$

Для цепей с взаимодействиями, рассмотренными в предыдущем параграфе, матрицы $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''$ могут быть взяты из выражений (6.14) — (6.17) [или из выражений (6.18) — (6.20), если $\tau\omega = 0$]. Кроме того, для этой же цели могут быть применены выражения (6.23) с $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''_m$, определенными выражениями (6.14), а $\mathbf{U}''_r$ — выражением (6.16) с переставленными вторым и третьим столбцами, что следует из (6.22), т. е.

$$\mathbf{U}''_r = \begin{bmatrix} \eta & \tau\omega & \omega \\ \eta\omega & \tau\omega & 1 \\ \eta\omega & 0 & \omega \end{bmatrix}. \qquad (6.25)$$

Во всяком случае, выбор матриц для получения произведения в выражении (6.24) должен быть согласован с d- и l-конфигурациями асимметрических центров в цепи.

Последнее условие выполняется более эффективно, если представить Z в виде

$$Z = \mathbf{J}^* \left(\prod_{k=1}^{x-1} \mathbf{U}_k^{(2)} \right) \mathbf{J}, \qquad (6.26)$$

где $\mathbf{U}_k^{(2)}$ — диадная матрица, определенная как

$$\mathbf{U}_k^{(2)} = (\mathbf{U}'_a \mathbf{U}''_{ab})_k. \qquad (6.27)$$

Характеры d или l асимметрических центров k-й диады обозначены через a и b.

Различные диадные матрицы (их всего четыре) удобно выразить через *мезо*- и рацемические диадные матрицы, определенные следующим образом:

$$\mathbf{U}_m^{(2)} = \mathbf{U}'\mathbf{U}''_m, \qquad \mathbf{U}_r^{(2)} = \mathbf{U}'\mathbf{U}''_r. \qquad (6.28)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{dd}^{(2)} &= \mathbf{U}'_d \mathbf{U}''_{dd} = \mathbf{U}_m^{(2)}, & \mathbf{U}_{ll}^{(2)} &= \mathbf{U}'_l \mathbf{U}''_{ll} = \mathbf{Q}\mathbf{U}_m^{(2)}\mathbf{Q}, \\ \mathbf{U}_{dl}^{(2)} &= \mathbf{U}'_d \mathbf{U}''_{dl} = \mathbf{U}_r^{(2)}\mathbf{Q}, & \mathbf{U}_{ld}^{(2)} &= \mathbf{U}'_l \mathbf{U}''_{ld} = \mathbf{Q}\mathbf{U}_r^{(2)}. \end{aligned} \qquad (6.29)$$

Для определения четырех диадных матриц, входящих в выражение (6.26), достаточно дать две матрицы $\mathbf{U}_m^{(2)}$ и $\mathbf{U}_r^{(2)}$.

Но характер a первого асимметрического центра в диаде k обязательно должен соответствовать b в диаде $k - 1$. Из этого требования

следует, что независимо от стереохимической последовательности виниловой цепи матрицы $\mathbf{Q}$ исчезают из выражения для Z, получаемого подстановкой выражений (6.29) в (6.26). Чтобы исключить множители $\mathbf{Q}$ из конечных членов сериального произведения, можно воспользоваться соотношениями $\mathbf{J}^*\mathbf{Q} = \mathbf{J}^*$ и $\mathbf{QJ} = \mathbf{J}$. Поэтому достаточно заменить выражение (6.27) на

$$\mathbf{U}_k^{(2)} = \mathbf{U}_m^{(2)} \quad \text{или} \quad \mathbf{U}_k^{(2)} = \mathbf{U}_r^{(2)} \tag{6.30}$$

в зависимости от типа диады. Для построения статистической суммы для винилового полимера любой стереопоследовательности нужны лишь две диадные матрицы. Искусственное различие между d- и l-центрами в абсолютном смысле исчезает в выражении для статистической суммы.

Выражения (6.29) и возможность их упрощения, позволяющая применять выражение (6.30) для построения статистической суммы, не зависят от особенностей потенциалов внутреннего вращения, кроме тех, которые обусловлены внутренней симметрией виниловой цепи. Если в каком-либо случае требуется большее число поворотных изомеров, приведенные выше выражения остаются справедливыми, но необходимо, конечно, повышение порядка матрицы преобразования $\mathbf{Q}$. С другой стороны, если в цепи реализуются три поворотных изомера и можно считать, что $\tau\omega = 0$, то из выражений (6.18) — (6.20) можно получить матрицы $\mathbf{U}_m^{(2)}$ и $\mathbf{U}_r^{(2)}$ порядка 2×2.

Различия между энантиоморфными формами матриц $\mathbf{U}$ можно полностью избежать, если считать, что угол φ_i отрицателен (т. е. левый), когда связь i примыкает к асимметрическому центру l. Это эквивалентно перестановке состояний g^+ и g^-, но без изменения требуемых матриц. Если $\mathbf{U}' = \mathbf{U}'_d$, $\mathbf{U}''_m = \mathbf{U}''_{dd}$ и $\mathbf{U}''_r = \mathbf{U}''_{dl}\,\mathbf{Q}$ [см. выражение (6.22)] выбраны в качестве исходного набора, то вышеописанный прием позволяет применять их без изменений для энантиоморфных форм. Отсюда следует, что Z легко получить с помощью выражения (6.26), где $\mathbf{U}_k^{(2)}$ определяется согласно (6.30). В следующем параграфе мы подробно рассмотрим, как знак φ связан с асимметрией повторяющейся единицы.

Для стереорегулярных цепей сериальное произведение диадных матриц, требуемое для получения Z, можно представить в виде соответствующей матрицы $\mathbf{U}^{(2)}$, возведенной в некоторую степень. Статистическую сумму для изотактической цепи можно записать в виде

$$Z = \mathbf{J}^* (\mathbf{U}_m^{(2)})^{x-1}\, \mathbf{J}, \tag{6.31}$$

а для синдиотактической цепи — в виде

$$Z = \mathbf{J}^* (\mathbf{U}_r^{(2)})^{x-1}\, \mathbf{J}. \tag{6.32}$$

Представляет интерес статистическая сумма для стереорегулярной цепи в пределе $\omega = 0$. Воспользовавшись выражениями (6.18)

и (6.19) для изотактической цепи, мы находим

$$U_m^{(2)} = \eta \begin{bmatrix} 1 & \tau^* \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (6.33)$$

с равными собственными значениями $\lambda^{(2)} = \eta$. Выше было установлено, что преимущественная конформация состоит из правых и левых спиральных сегментов. Имеется $x - 2$ таких конформаций, соответствующих различному расположению соединения между двумя спиралями. Статистический вес каждой из них равен $\eta^{x-1}\tau^*$. Кроме того, имеются две конформации, состоящие из целых спиралей: одна правая и другая левая. Статистический вес каждой равен просто η^{x-1}, так как t; t-сочленение между сегментами отсутствует. Поскольку при $\omega = 0$ все остальные конформации исключены,

$$Z = (x-2)\,\eta^{x-1}\tau^* + 2\eta^{x-1}.$$

Этот результат можно получить непосредственно из выражений (6.31) и (6.33) при $\tau^* = 1$ для первой диады. Отсюда следует

$$\lim_{x\to\infty} (Z^{1/x}) = \eta = \lambda^{(2)}, \qquad (6.34)$$

как и требовалось.

Согласно выражениям (6.18) и (6.20), для синдиотактической цепи с $\omega = 0$ получаем

$$U_r^{(2)} = \begin{bmatrix} \eta^2\tau^* & 1 \\ \eta^2 & 0 \end{bmatrix}, \qquad (6.35)$$

где в соответствии с принятым выше условием явное различие между g^+ и g^- отсутствует. Большее собственное значение матрицы $U_{dl}^{(2)}$ равно

$$\lambda_1^{(2)} = \frac{\eta}{2}\left(\eta\tau^* + \sqrt{4 + \eta^2\tau^{*2}}\right). \qquad (6.36)$$

В маловероятном случае $\tau^* = 0$ мы получаем $\lambda_1^{(2)} = \eta$, и синдиотактическая цепь вынуждена принимать либо правую, либо левую спиральную форму, приведенную в табл. 12. В этом случае $\lim_{x\to\infty} (Z^{1/x}) = \eta$, как для изотактической цепи. С увеличением $\eta\tau^*$ плоская конформация становится все более преобладающей; при $\eta\tau^* = 1$

$$\lambda_1^{(2)} = \frac{\eta(1+\sqrt{5})}{2}.$$

Это подчеркивает тот факт, что статистическая сумма, которую можно считать мерой числа эффективных конфигураций цепной молекулы, в общем случае гораздо больше для синдиотактической цепи, чем для ее изотактического изомера.

Сведения о различных конформациях связей можно получить методами, приведенными в гл. 3.

§ 6. МОМЕНТЫ ВИНИЛОВЫХ ЦЕПЕЙ

Второй момент $\langle M^2 \rangle$ виниловой цепи, состоящей из $x = n/2$ единиц, обладающих любыми определенными стереохимическими конфигурациями, можно вычислить, согласно выражению (4.28), причем для каждой связи нужно выбирать соответствующую матрицу $\mathcal{G}$. Упрощение возможно, если аналогично выражению для статистической суммы результат может быть выражен через диадные матрицы $\mathcal{G}_m^{(2)}$ и $\mathcal{G}_r^{(2)}$. Рассмотрим эту возможность. Записанное через диадные матрицы выражение (4.28) имеет вид

$$\langle M^2 \rangle = 2Z^{-1}\mathcal{J}^* \mathcal{G}_1 \left(\prod_{k=1}^{x-1} \mathcal{G}_k^{(2)} \right) \mathcal{G}_n \mathcal{J}, \tag{6.37}$$

где $\mathcal{G}_k^{(2)}$ — диадная матрица для k-й единицы, т. е.

$$\mathcal{G}_k^{(2)} = (\mathcal{G}'_a \mathcal{G}''_{ab})_k. \tag{6.38}$$

Матрицы связей $\mathcal{G}'_a$ и $\mathcal{G}''_{ab}$ определяются согласно выражению (4.24), причем применяются матрицы статистических весов $\mathbf{U}'$ и $\mathbf{U}''$ типа, соответствующего a и b. Матрицы $\mathcal{G}_1$ и $\mathcal{G}_n$ для конечных связей отвечают прежним определениям, т. е. $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_n = \mathbf{E}_\nu$.

Для уменьшения числа требуемых диадных матриц $\mathcal{G}^{(2)}$, согласно методу, предложенному Бирштейн и Птицыным [20], мы устанавливаем *левые системы координат для обеих скелетных связей, примыкающих к асимметрическому центру, обозначаемому* l. Левые системы отсчета определяются как и выше, но с противоположным направлением осей z. В соответствии с таким введением осей координат углы поворота для связей, примыкающих к l-центрам, измеряются в отрицательном, или левом направлении. Отсюда следует, что предложенный в предыдущем параграфе способ выбора знаков углов внутреннего вращения φ входит в принятую здесь более широкую схему.

Введение левых систем отсчета влияет на некоторые матрицы преобразования $\mathbf{T}$, а также матрицы статистических весов $\mathbf{U}$. Матрица $\mathbf{T}'_i$, относящаяся к первой связи диады i, $i+1$, осуществляет переход от $i+1$-й системы отсчета к i-й в пределах данной диады (см. фиг. 47). Для диады dd матрица принимает обычный вид $\mathbf{T}$, определяемый выражением (1.25). Для диады ll обе системы отсчета левые. Изменение направления осей z на обратное приводит к изменению знаков элементов в третьей строке и в третьем столбце. Кроме того, для выполнения приведенных выше требований необходимо, чтобы $\varphi_i = \varphi$ было заменено на $-\varphi$. Эти операции не изменяют матрицу $\mathbf{T}$. Такой вывод следует непосредственно из зеркальной симметрии диад ll и dd. Однако для диады dl системы отсчета i и $i+1$ имеют противоположные знаки. Соответствующий угол поворота φ отсчитывается в этом случае в положительном направлении, но знаки элементов в третьем столбце матрицы $\mathbf{T}$ нужно заменить на обратные,

чтобы получить соответствующее преобразование, которое имеет вид

$$\mathbf{T}_* = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos\varphi & -\cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi & -\cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix}. \tag{6.39}$$

Для диады ld матрица **T** осуществляет преобразование от правой к левой системе отсчета; поскольку связь i примыкает к l-центру, угол φ_i должен отсчитываться в левом направлении. Знаки элементов третьей строки матрицы **T** должны быть заменены на обратные, а угол φ должен быть заменен на $-\varphi$. В результате получается матрица $\mathbf{T}_*$, определяемая выражением (6.39), что следует непосредственно из операции зеркальной симметрии, связывающей ld и dl.

Преобразования, необходимые для матриц $\mathcal{G}''$, неизменно связывают две системы отсчета одного знака. Следовательно, им соответствует матрица **T**.

Матрицы $\mathcal{G}$ для отдельных связей, определенные с учетом сказанного выше, имеют следующий вид [1]):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}'_{dd} &= \mathcal{G}'_{ll} = \mathcal{G}(\mathbf{U}', \mathbf{T}, \mathbf{m}'), \\ \mathcal{G}'_{dl} &= \mathcal{G}'_{ld} = \mathcal{G}(\mathbf{U}', \mathbf{T}_*, \mathbf{m}'), \\ \mathcal{G}''_{dd} &= \mathcal{G}''_{ll} = \mathcal{G}(\mathbf{U}''_m, \mathbf{T}, \mathbf{m}''), \\ \mathcal{G}''_{dl} &= \mathcal{G}''_{ld} = \mathcal{G}(\mathbf{U}''_r, \mathbf{T}, \mathbf{m}''), \end{aligned} \tag{6.40}$$

где $\mathbf{U}'$, $\mathbf{U}''_m$ и $\mathbf{U}''_r$ определяются в соответствии с выражениями (6.22), а $\mathbf{m}'$ и $\mathbf{m}''$ — вклады (например, длины связей) соответствующих связей диады. Функции, входящие в правые части каждого выражения (6.40), определяются выражением (4.24).

Из выражений (6.40) мы сразу получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(2)}_m &= \mathcal{G}(\mathbf{U}', \mathbf{T}, \mathbf{m}')\,\mathcal{G}(\mathbf{U}''_m, \mathbf{T}, \mathbf{m}''), \\ \mathcal{G}^{(2)}_r &= \mathcal{G}(\mathbf{U}', \mathbf{T}_*, \mathbf{m}')\,\mathcal{G}(\mathbf{U}''_r, \mathbf{T}, \mathbf{m}''). \end{aligned} \tag{6.41}$$

С помощью этих определений сериальное произведение в выражении (6.37) можно получить из двух диадных матриц. Эта процедура аналогична построению Z, рассмотренному в предыдущем параграфе. Условность в обозначениях асимметрических центров отсутствует в этих выражениях, и метод применим к любой выбранной стереопоследовательности.

---

[1]) Если матрицы **U** сводятся к форме 2×2 (6.18) — (6.20), то выбор между $\mathbf{T}(\varphi_{g^+})$ и $\mathbf{T}(\varphi_{g^-})$ для построения матрицы $\|\mathbf{T}\|$, применяемой при получении $\mathcal{G}$, должен быть сделан в соответствии с выражениями (6.18) — (6.20) и (6.22). При построении $\mathcal{G}''_{dl} = \mathcal{G}''_{ld}$ матрица $\mathbf{T}(\varphi_{g^-})$ должна служить вторым псевдоэлементом $\|\mathbf{T}\|$, чтобы быть связанной со вторым столбцом $\mathbf{U}''_r$ (см. примечание на стр. 239).

§ 7. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ЦЕПИ

Если цепь изотактическая, т. е. если все диады являются *мезо*-диадами, то

$$\langle M^2\rangle = \frac{2}{Z}\mathscr{Y}^*\mathscr{G}_1(\mathscr{G}_m^{(2)})^{x-1}\mathscr{G}_n\mathscr{Y}. \qquad (6.42)$$

Аналогично для синдиотактической цепи

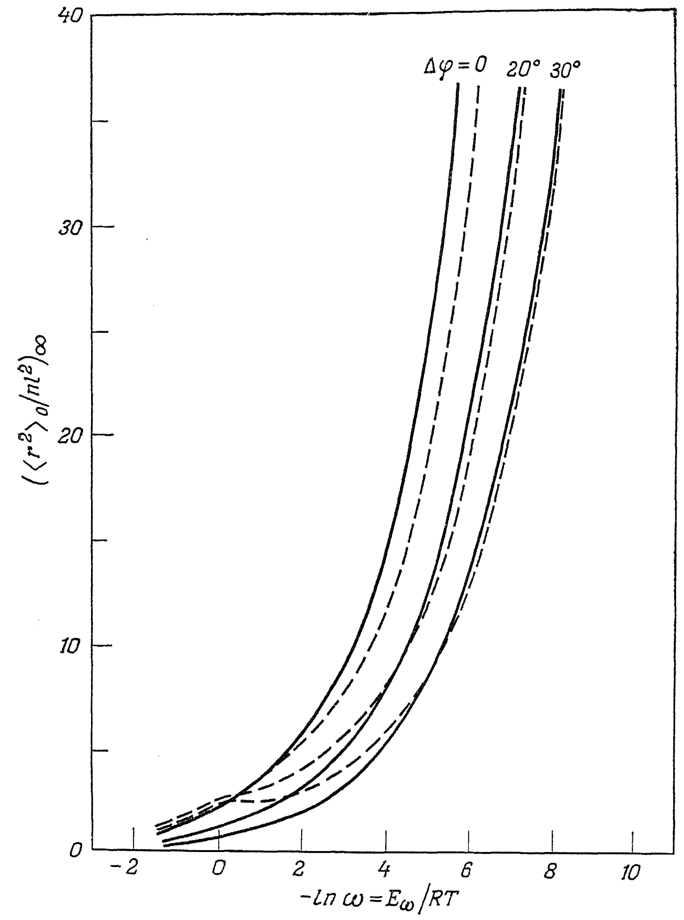
$$\langle M^2\rangle = \frac{2}{Z}\mathscr{Y}^*\mathscr{G}_1(\mathscr{G}_r^{(2)})^{x-1}\mathscr{G}_n\mathscr{Y}. \qquad (6.43)$$

Средний квадрат вектора цепи **r** можно вычислить непосредственно для стереорегулярных цепей любой длины с помощью этих выражений, применяемых совместно с выражениями (6.26) и (6.30) для Z. Предельное значение характеристического отношения C_∞ можно легко получить последовательным возведением в квадрат $\mathscr{G}_m^{(2)}$ или $\mathscr{G}_r^{(2)}$ до тех пор, пока отношение $\langle r_n^2\rangle_0/nl^2$ не будет сходиться [1]).

На фиг. 56 приведены результаты расчетов C_∞ для изотактических виниловых цепей [2]. Значения углов θ' и θ'', дополнительных к валентным углам, были приняты равными 68°. Это значение на 2,5° больше, чем оценка Банна и Холмса [8], полученная из рентгеноструктурного анализа ориентированных изотактических α-олефиновых полимеров. Оно меньше, чем значение 69°, найденное Лайдом [7] для изобутана. Поворотные изомеры выбирались согласно выражениям (6.6) и (6.7) с $\Delta\varphi = 0{,}20$ и 30°, как указано на фиг. 56. Применялись полные матрицы 3×3 статистических весов (6.14). Параметр η принимался равным единице; параметр τ^*, не существенный для бесконечных изотактических цепей, также принимался равным единице. Вычисленное характеристическое отношение быстро возрастает с уменьшением $\omega\tau$, за исключением тех случаев, когда ω близко к единице. Эти результаты легко объяснить: при уменьшении ω до нуля все конфигурации, за исключением предпочтительной спирали (спираль 3_1 для $\Delta\varphi = 0$), подавляются, поэтому $\langle r^2\rangle_0$ становится пропорциональным n^2, и C_∞ неограниченно возрастает. Если произвольно положить ω близким к единице, то возрастающая доля случайно расположенных *гош*-изомеров приводит к уменьшению C_∞.

Экспериментальные значения C_∞ для типичных изотактических полимеров оказываются в интервале от 6 до 10 (см. табл. 1). Резкое

[1]) Для получения C_∞ для стереорегулярных полимеров можно применить другой метод [см. выражения (4.43) и (4.44)], использующий наибольшие собственные значения соответствующих повторяющихся произведений матриц статистических весов. Однако при этом необходимо оценить отдельные члены, подобные имеющемуся в выражении (4.44) для каждой из нескольких сумм по различным совокупностям пар связей в этих полимерах. Как для изотактической, так и для синдиотактической цепей необходимы три отдельных члена. Метод возведения матриц в квадрат является более прямым и менее громоздким.

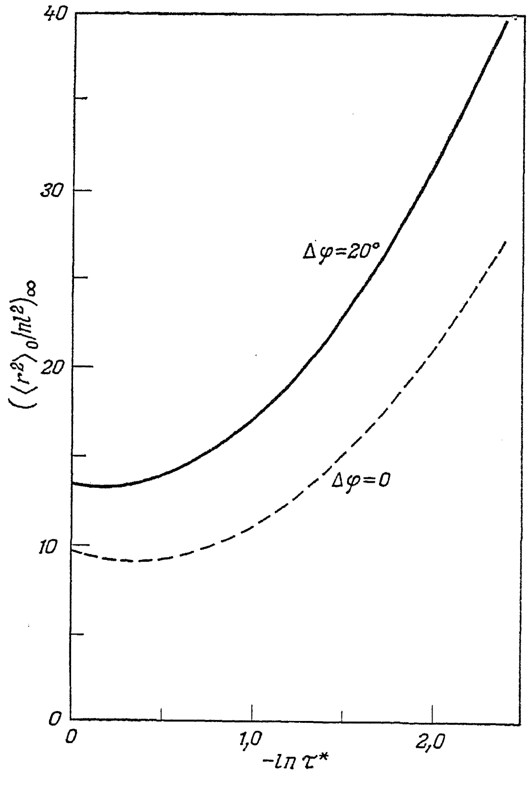


Фиг. 56. Зависимость от $-\ln\omega$ предельного значения характеристического отношения C_∞ для идеальной изотактической цепи, вычисленного согласно выражениям (6.41) и (6.42) при $\eta = 1$ и $\Delta\varphi = 0$, 20 и 30°.

Сплошные и штриховые кривые относятся к $\tau = 0{,}05$ и $\tau = 0{,}5$ соответственно [2].

возрастание C_∞ с $-\ln\omega$ в этом интервале указывает на большой отрицательный температурный коэффициент, что противоречит экспериментам [21], дающим положительные, хотя и небольшие, значения $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$; этот коэффициент, несомненно, не намного меньше единицы. Тщательные расчеты [2] не обнаружили какой-либо комбинации параметров ω, τ и $\Delta\varphi$, которая разрешала бы это существенное противоречие с опытом. Лишь полностью пренебрегая особенностями структуры цепи и стерическими взаимодействиями в ней и положив $\omega = \tau = 1$ или $\omega = 0$, можно получить равное нулю

вычисленное значение температурного коэффициента. Первое из этих условий дает слишком малое характеристическое отношение (фиг. 56), а второе приводит к $\langle r^2 \rangle_0$, близкому к значению, отвечающему полностью вытянутой цепи. Ни введение дополнительных поворотных изомеров, подобных вычисленным для *н*-пентана (см. фиг. 15), ни любое другое разумное изменение схемы конформационной энергии не приводят к принципиальному изменению рассчитанных результатов.



Фиг. 57. Зависимость от $-\ln\tau^*$ характеристического отношения C_∞ для синдиотактической цепи, вычисленного согласно выражениям (6.41) и (6.43) при $\omega = 0$ [2].

Углы внутреннего вращения в окрестности предпочтительного состояния могут меняться в пределах до 20° вдоль долин на фиг. 54, *б* и 55, *б*, как это отмечалось выше. Флуктуации значений φ_i, φ_{i+1} в этих пределах для одного звена должны быть независимы от флуктуаций его соседей. Результирующие случайные изменения могут приводить к некоторому уменьшению размеров цепи. Но численные расчеты показывают [2], что этого механизма недостаточно для объяснения уменьшения C_∞, когда его значение порядка 10. Если, например, $\omega = 0$, то эти флуктуации могут уменьшить C_∞ от бесконечности до значения, близкого к 100. Они не могут быть ответственными за основную часть значительного несоответствия между поворотно-изомерными расчетами для идеальной изотактической цепи и опытными данными для реальных полимеров.

В итоге можно сказать, что исследование структуры изотактической цепи однозначно свидетельствует о том, что спиральная конформация, описываемая приближенно как *tg*, должна в значительной мере преобладать над всеми другими конформациями. Хотя экспериментальное значение характеристического отношения отнюдь не так

велико, как это следует из оценок конформационных энергий (E_ω и E_τ), оно существенно больше, чем значение, соответствующее более или менее случайному осуществлению различных конформаций (т. е. если $E_\omega \approx E_\tau \approx 0$). Эмпирическая подгонка ω и τ для получения значений C_∞, близких к экспериментальным, приводит к положительным значениям E_ω и E_τ, которые много меньше значений, получаемых из анализа модели, но которые достаточно велики, чтобы $d \ln \langle r^2 \rangle_0 / dT$ получалось отрицательным и большим в противоположность опытным данным.

Эти соображения приводят к постулированию [2] существования в изотактической цепи нестереорегулярных единиц, присутствие которых приводит к обрыву предсказываемых длинных последовательностей единиц в предпочтительной конформации. Размеры цепи соответственно уменьшаются. Эта гипотеза анализируется в следующем параграфе, посвященном рассмотрению нестереорегулярных цепей. Прежде чем обратиться к таким виниловым цепям, необходимо сделать ряд замечаний относительно синдиотактических цепей.

Для малых значений ω, обусловленных значительными стерическими перекрытиями, характеристические отношения для синдиотактических цепей, вычисленные согласно (6.43), не зависят от ω. Поэтому в иллюстративных расчетах можно положить $\omega = 0$. При этом для получения $\mathcal{G}_r^{(2)}$, согласно (6.41), можно воспользоваться матрицами **U** порядка 2×2, даваемыми выражениями (6.18) и (6.20). На фиг. 57 показана вычисленная зависимость C_∞ от $-\ln \tau^*$ для синдиотактической цепи для двух значений $\Delta\varphi$ [2]. Начиная с $\tau^* = 1$, характеристическое отношение немного уменьшается с уменьшением τ^*, затем начинает непрерывно возрастать при дальнейшем уменьшении τ^*. В этом интервале, как указывалось выше, синдиотактическая цепь приближается к спиральной конформации, например $ttg^+g^+ttg^+g^+$ и т. д., и, следовательно, C_∞ неограниченно возрастает. Для значений τ^*, близких к единице (как для $\mathbf{R} = CH_3$), вычисленное характеристическое отношение порядка 10. В противоположность изотактической цепи C_∞ возрастает с $\Delta\varphi$ [2].

§ 8. СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ НЕСТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

Если конфигурации асимметрических центров — CHR — не осуществляются в регулярной последовательности по всей цепи, и в частности если цепь отклоняется от идеальной изотактической или синдиотактической регулярности вследствие присутствия нескольких случайно распределенных по цепи нестереорегулярных единиц, то необходимы более сложные расчеты. Такую цепь следует рассматривать как сополимер (см. гл. 4, § 7), и так как поворотные состояния соседних единиц взаимозависимы, матрицы **T** нельзя усреднять независимо. Их сериальные произведения должны усредняться по всей цепи, и для этого требуется полное определение стереохими-

ческих конфигураций последовательных единиц в цепи. Поскольку сополимер, или атактический виниловый полимер, состоит из статистически распределенного множества видов молекул с различной последовательностью единиц, необходимо получить среднее по представительному набору таких видов молекул. Как подчеркивалось в гл. 4 (см. стр. 136), отдельное усреднение сериального произведения матриц $\mathcal{G}$ и сериального произведения матриц $\mathbf{U}$, определяющих статистическую сумму Z, недопустимо и может привести к серьезной ошибке. Вместо этого характеристические отношения нужно вычислять из соответствующих произведений для отдельных видов молекул, и затем эти отношения должны быть усреднены согласно заселенности этих видов в системе. В этой ситуации следует обратиться к методу Монте-Карло для получения необходимых для расчета представительных наборов видов молекул (см. стр. 136).

Предположим, что при синтезе совокупности цепей вероятность того, что k-я единица любой цепи имеет такую же стереохимическую конфигурацию, как и предшествующая, равна $w_{\text{изо}}$, а $w_{\text{син}} = 1 - w_{\text{изо}}$ — вероятность того, что рассматриваемая единица синдиотактична относительно предшествующей. Мы полагаем, что вероятность репликации $w_{\text{изо}}$ не зависит от стереохимической конфигурации предшествующих диад. В этом смысле последовательность изотактических и синдиотактических диад предполагается бернуллиевой. Далее мы предполагаем, что $w_{\text{изо}}$ не зависит от порядкового индекса k, и для всех молекул образца характерна одна и та же априорная вероятность репликации $w_{\text{изо}}$.

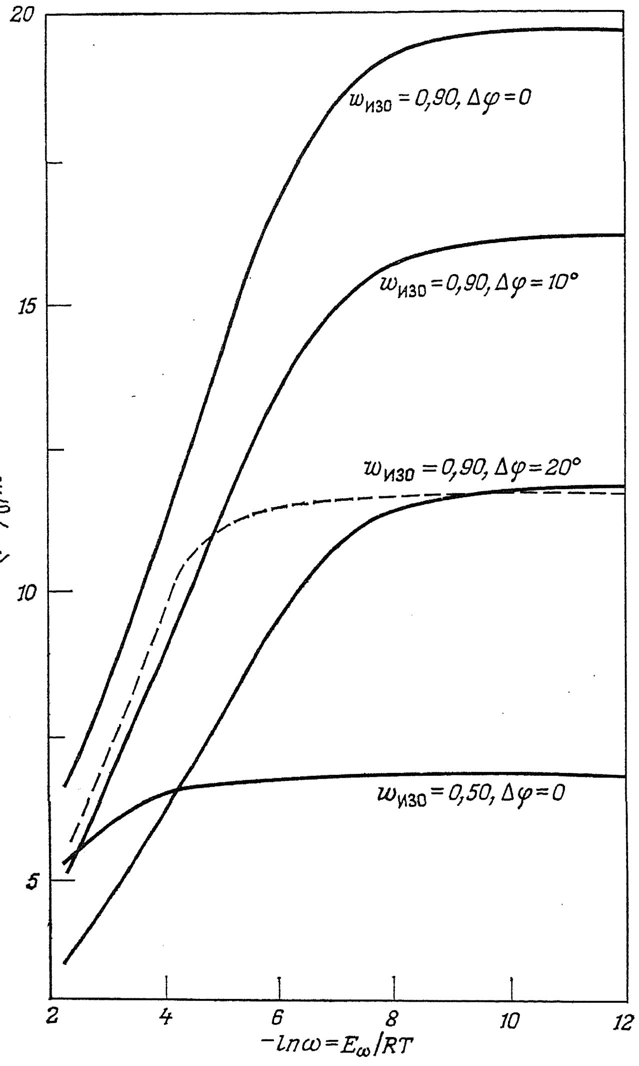
Статистически представительный набор молекул, состоящих каждая из x единиц, можно определить упорядоченными наборами $x - 1$ случайных чисел, лежащих в интервале от 0 до 1. Входящие в каждый набор числа, которые меньше, чем $w_{\text{изо}}$, относятся к изотактической диаде, в которой d- или l-характер одной единицы продолжается в следующей единице; числа, которые больше, чем $w_{\text{изо}}$, обозначают синдиотактические диады, в которых группы —CHR— имеют противоположный характер. Произведение

$$\prod_{k=1}^{x-1} \mathcal{G}_k^{(2)},$$

входящее в (6.37), и произведение

$$\prod_{k=1}^{x-1} \mathbf{U}_k^{(2)},$$

применяемое для расчета величины Z [см. выражение (6.26)], входящей в знаменатель выражения (6.37), вычисляются для данной цепи Монте-Карло с помощью матрицы $\mathcal{G}^{(2)}$, определяемой выражениями (6.41), и матрицы $\mathbf{U}^{(2)}$, определяемой выражениями (6.22) и (6.28); при этом строго соблюдаются *мезо-* и рацемический харак-



Фиг. 58. Зависимость от $-\ln\omega$ характеристического отношения для типичных цепей, состоящих из 100 единиц, при $w_{изо}$ = 0,90 и 0,50.

Расчеты проведены для η = 1,00, τ^* = 1,00, τ = 0,05 и для значений $\Delta\varphi$, приведенных на фигуре. Штриховая кривая получена для модели с четырьмя состояниями [2].

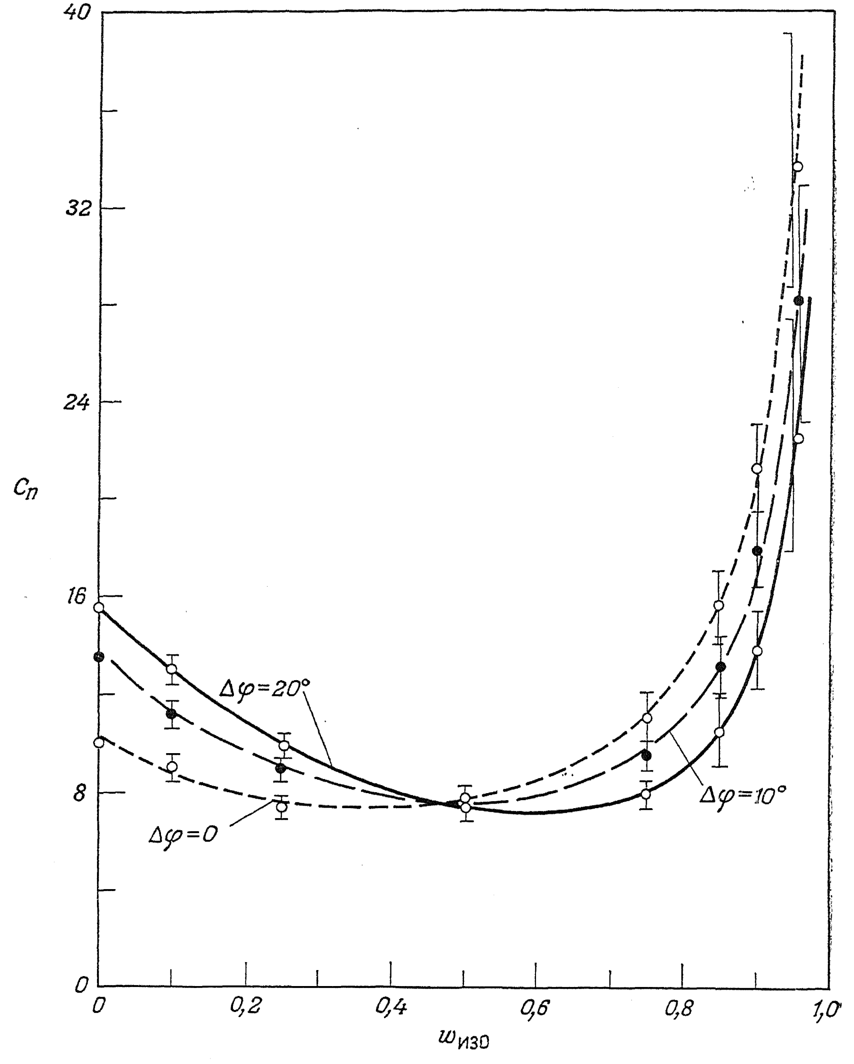
теры последовательных диад. Таким же способом вычисляются характеристическое отношение C_n для каждой цепи Монте-Карло.

На фиг. 58 приведены для нескольких указанных значений $\Delta\varphi$ рассчитанные зависимости характеристического отношения от $-\ln\omega$

для состоящих из 100 единиц каждая двух типичных цепей Монте-Карло, одна из которых получена для $w_{изо} = 0{,}90$, а другая — для $w_{изо} = 0{,}50$. Другие параметры имели следующие значения: $\eta = 1$, $\tau = 0{,}05$ и $\tau^* = 1$, если $R = CH_3$ или эквивалентному атому, или группе. Штриховая кривая была получена для модели с четырьмя поворотными изомерами. Эта модель воспроизводит разделение состояний (подобных состояниям $g^{\pm}g^{\mp}$ в полиметилене), возникающее из-за перекрытий второго порядка, на пары минимумов, аналогичных полученным при расчете *н*-пентана и, как предполагается, существующим в высших *н*-алканах (см. фиг. 15). Как и ожидалось, кривые достигают асимптотических значений с ростом $-\ln\omega$. Для модели с четырьмя состояниями асимптотическое значение достигается при меньших значениях $-\ln\omega$, что, вероятно, более реалистично. Асимптотические значения C_n одинаковы для двух моделей, так как в них обеих при $\omega = 0$ разрешены только предпочтительные конформации. Хотя достоверность количественных деталей сомнительна, мы можем отметить, что, согласно фиг. 58, при $T = 300—400°$ К энергии E_ω в интервале 3—5 *ккал/моль* достаточно для подавления конформаций со значительными стерическими перекрытиями до такой степени, что вызываемым им понижением характеристического отношения можно пренебречь. Тогда в цепи с $w_{изо} = 0{,}90$ каждый изотактический участок состоит из двух спиральных сегментов, правого и левого, которые могут сосуществовать без присутствия невыгодной конформации (см. § 4). В то время как крутому подъему кривой при низких значениях $-\ln\omega$ соответствует большой отрицательный температурный коэффициент, при приближении к асимптотическим значениям температурный коэффициент, очевидно, падает до нуля. Другие расчеты [2] показывают, что зависимости, показанные на фиг. 58, не чувствительны к τ при $\tau < 1$.

На фиг. 59 показана зависимость характеристического отношения от вероятности репликации $w_{изо}$. Эти расчеты были выполнены [1]) для $\tau^* = 1$ и $\omega = 0$ [см. выражения (6.18) — (6.20)]. Таким образом, они соответствуют цепям, в которых перекрытия второго порядка фактически подавлены и соответствующие состояния не дают заметного вклада в понижение характеристического отношения. Представлены три значения $\Delta\varphi$ [см. выражения (6.6) и (6.7)], а именно 0, 10 и 20°. Все расчеты относятся к цепям, состоящим из 400 повторяющихся единиц, которых достаточно для приближенной сходимости C_n к своему предельному значению в интервале $w_{изо}$ от 0 до 0,95. Вне этой области сходимость замедлена; при $w_{изо} = 1{,}00$ характеристическое отношение не сходится, как об этом говорилось выше. Каждая точка в интервале $0 < w_{изо} \leqslant 0{,}95$ соответствует среднему из результатов для 10 цепей Монте-Карло из 400 единиц каждая, за исключением случаев $\Delta\varphi = 0$ при $w_{изо} = 0{,}90$ и 0,95, когда рас-

[1]) Тонелли, неопубликованные результаты.



Фиг. 59. Характеристические отношения, вычисленные Тонелли для цепей Монте-Карло, состоящих из 400 единиц при $\tau^* = 1$ и $\omega = 0$.

Точки для $0 < w_{изо} \leqslant 0,95$ представляют средние значения для 10 цепей Монте-Карло (при $\Delta\varphi = 0$ и $w_{изо} = 0,90$ и $0,95$ — для 20 цепей Монте-Карло). Вертикальные отрезки дают стандартные отклонения.

считывались 20 цепей. Стандартные отклонения, изображенные вертикальными отрезками, увеличиваются по мере того, как $w_{изо}$ стремится к единице, что объясняется меньшим количеством конфигура-

ций, доступных цепи с малым числом синдиотактических диад, и, следовательно, большей зависимостью от их числа и положения в данной цепи Монте-Карло. Несмотря на большую неопределенность в положении точек в этом интервале, вполне очевидно резкое уменьшение $\langle r^2 \rangle_0 / nl^2$ с ростом $1 - w_{\text{изо}}$. Чем больше значение $\Delta\varphi$, тем более ярко выражено это уменьшение. В остальной области фигуры это отношение сравнительно мало чувствительно к $w_{\text{изо}}$; оно незначительно возрастает при изменении $w_{\text{изо}}$ от 0,50 (атактическая цепь) до 0 (синдиотактическая цепь). Влияние $\Delta\varphi$ для синдиотактических цепей обратно его влиянию для изотактических цепей, что также очевидно из фиг. 57.

Согласно этим расчетам, экспериментально наблюдаемые для изотактических полимеров значения C_∞, близкие к 10, соответствуют $w_{\text{изо}} = 0{,}80$—$0{,}90$ для $\Delta\varphi \approx 20°$, т. е. наличие 10—20% синдиотактических диад позволяет объяснить опытные размеры цепи. Флуктуации от предпочтительных поворотных состояний, определяемых минимумами конформационной энергии, еще более уменьшают $\langle r^2 \rangle_0$. Однако обусловленное этой причиной уменьшение, как мы видели в предыдущем параграфе, должно быть сравнительно небольшим.

Расчеты показывают, что характеристическое отношение уменьшается почти в такой же степени при включении случайной единицы одной симметрии (например, *l*) в цепь, состоящую из очень длинных последовательностей единиц противоположного характера (например, *d*). В результате получается стереохимическая последовательность вида ...*dddldddldd*... Средние размеры цепей могут также уменьшаться за счет других видов нестереорегулярности, например, расположением единиц голова к голове, как в цепи

$$—CH_2—CHR—CHR—CH_2—CH_2—CHR—CH_2—CHR \quad \text{и т. д.,}$$

если такие структуры могут присутствовать.

В грубом приближении преимущественно изотактическую цепь с $w_{\text{изо}} \gg 0{,}90$ можно представить как последовательность спиральных сегментов (см. примечание на стр. 180). Число таких сегментов в очень длинной цепи равно удвоенному числу $(n/2)\, w_{\text{син}}$ изотактических последовательностей (см. стр. 234), и средний квадрат длины сегмента, измеренной вдоль его оси, равен

$$\langle l_h^2 \rangle = (2l^*)^2 \langle x_h^2 \rangle, \qquad (6.44)$$

где $2l^*$ — длина структурной единицы (две связи), спроектированной на ось спирали, а x_h — число единиц в спиральном сегменте. Таким образом, $\langle x_h \rangle = 1/2w_{\text{син}}$. Для случайного распределения синдиотактических единиц и состояний *t*; *t* в изотактических участках (условие, соответствующее $\tau^* = 1$) первый и второй моменты x_h связаны соотношением

$$\langle x_h^2 \rangle = \langle x_h \rangle (2 \langle x_h \rangle - 1).$$

Следовательно,

$$\langle x_h^2 \rangle = (1/2w_{\text{син}})(w_{\text{син}}^{-1} - 1). \tag{6.45}$$

Если спиральные последовательности достаточно длинны для того, чтобы отсутствовала корреляция соседних спиральных осей, то их можно рассматривать в приближении свободного вращения; тогда предыдущие соотношения дают

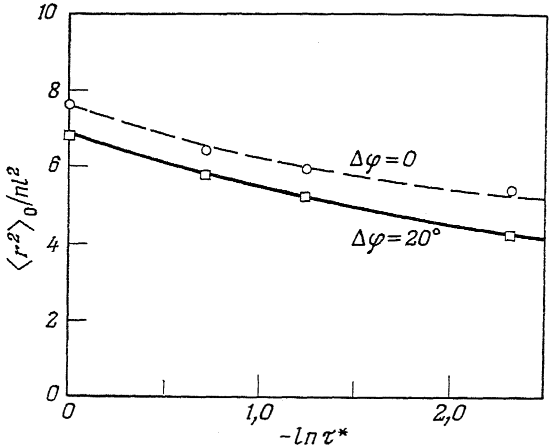
$$C_\infty \approx 2(1 + \cos\theta_h)(1 - \cos\theta_h)^{-1} \frac{l^*}{l} (w_{\text{син}}^{-1} - 1), \tag{6.46}$$

где θ_h — угол между направлениями осей последовательных спиральных сегментов.

Если валентные углы тетраэдрические и *гош*-состояния находятся при $\pm 120°$ (т. е. если $\Delta\varphi = 0$), то угол θ_h тетраэдрический. Этот результат легко установить как для случая включения синдиотактической диады между двумя изотактическими участками, так и для правых и левых спиралей, соединенных конформацией $\ldots(g^+t)(tg^-)\ldots$, которая допустима в изотактической последовательности. Отсюда следует, что $\cos\theta_h = 1/3$. При тех же условиях $l^*/l = 2/3$. Следовательно,

$$C_\infty \approx \left(\frac{16}{9}\right)(w_{\text{син}}^{-1} - 1). \tag{6.47}$$

Если $w_{\text{изо}} = 1 - w_{\text{син}} = 0{,}90$, то вычисленное таким образом значение C_∞ равно 16, что можно сравнить со значением около 21, даваемым кривой $\Delta\varphi = 0$ на фиг. 59.



Фиг. 60. Зависимость от $-\ln\tau^*$ характеристического отношения для атактических цепей из 100 мономерных единиц при $\omega = 0$, $w_{\text{изо}} = 0{,}50$ и указанных значений $\Delta\varphi$ [2].

Каждая точка соответствует среднему значению для пяти различных цепей Монте-Карло.

Эта процедура недопустима, очевидно, для более низких значений $w_{изо}$, для которых длина среднего спирального сегмента мала. При $\Delta\varphi \neq 0$ определить θ_h и l^*/l более трудно. В общем случае предпочтительны точные методы, примененные для получения результатов, показанных на фиг. 59, так как они более надежны и носят более общий характер. Однако приближенный расчет позволяет интуитивно понять физическую основу результатов, получаемых точными методами.

Если R — функциональный заместитель, подобный $—CH_2—CH_3$, то следует ожидать значения $\tau^* < 1$. Хотя τ^* не существенно для изотактической области, оно приобретает важное значение для синдиотактических цепей, на что указывалось в предыдущем параграфе (см. фиг. 57). Остается рассмотреть влияние $\tau^* < 1$ на атактические цепи. На фиг. 60 приведена зависимость от $-\ln \tau^*$ характеристических отношений, вычисленных [2] для цепей Монте-Карло из 100 единиц, полученных при $w_{изо} = 0{,}50$. Каждая точка обозначает средний результат для пяти таких цепей. Рассчитанные средние размеры постепенно уменьшаются с уменьшением τ^*. Расчет предсказывает положительный температурный коэффициент для $\langle r^2 \rangle_0$, так как τ^* должно возрастать с температурой. Эта особенность была предложена [2] для объяснения того факта, что в виниловых полимерах обычно наблюдаются положительные температурные коэффициенты $d \ln \langle r^2 \rangle_0/dT$ (см. табл. 2).

§ 9. РАВНОВЕСНЫЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ [12]

Рассмотрим систему, состоящую из N виниловых полимерных молекул, каждая из которых содержит точно x единиц с общим числом скелетных связей $n = 2x$, как это видно из формулы (A) на стр. 221. Эти x последовательных единиц не обязательно должны быть одинаковыми (т. е. их группы R могут отличаться), однако при этом мы считаем, что разные виды единиц расположены в одинаковом порядке в различных молекулах, образующих систему. Стереохимические конфигурации групп —CHR— не должны быть одни и те же ни вдоль данной цепи, ни среди различных молекул системы. Мы пойдем еще дальше, считая, что имеется катализатор, который осуществляет обратимую изомеризацию (т. е. эпимеризацию) конфигураций —CHR— асимметрических центров. Таким образом, устанавливается состояние стереохимического равновесия.

Различные молекулы в системе отличаются друг от друга только конфигурацией их асимметрических центров. Поскольку молекулы тождественны в других отношениях, вероятность наличия каждого из видов молекул при равновесии пропорциональна конфигурационной статистической сумме Z для этого вида. Пусть $\mathfrak{Z}^N$ — конфигурационная статистическая сумма, соответствующая канониче-

скому ансамблю рассматриваемых здесь систем N молекул. Тогда

$$\mathfrak{Z} = \sum_{\{q\}} Z_{\{q\}}, \tag{6.48}$$

где $\{q\} = dlld$ и т. д. или rmr и т. д. в терминах *мезо-* и рацемических диад.

Входящая в выражение (6.26) сумма произведений матриц $\mathbf{U}_k^{(2)}$ по каждому стереоизомерному виду может быть получена из произведения последовательных матриц

$$\mathcal{U}_k = (\mathbf{U}_m^{(2)} + \mathbf{U}_r^{(2)})_k, \tag{6.49}$$

где $\mathbf{U}_m^{(2)}$ и $\mathbf{U}_r^{(2)}$ определяются выражениями (6.28). Таким образом,

$$\mathfrak{Z} = \mathbf{J}^* \left(\prod_{k=1}^{x-1} \mathcal{U}_k \right) \mathbf{J}. \tag{6.50}$$

Индекс k сохраняется для обозначения видов единиц (независимо от их асимметрии), находящихся в k-м и $k+1$-м положениях в цепях определенного химического состава. Такой смысл индекса k отличается от принятого выше.

Формулируя статистическую сумму для равновесной системы, согласно выражению (6.50), мы не делаем различия между двумя энантиоморфными видами, такими, как $ddldl$ и т. д. и $lldld$ и т. д., и фактически каждую из таких пар описывает только один член. Поэтому полный подсчет требует множителя 2 в выражении (6.50). С другой стороны, если мы откажемся от произвольного выделения одного конца цепи (удобный прием для рассмотрения цепи определенной стереохимической последовательности, но здесь излишний), то для виниловых цепных молекул, характеризуемых формулой (А), требуется деление на множитель симметрии 2. Из сказанного следует, что (6.50) является строгим выражением для $\mathfrak{Z}$, если учитывать двукратную симметрию молекулы относительно ее центра. В случае конечных цепей важно заметить, что $\tau^* = 1$ для первой диады цепи (см. стр. 229 и 232).

Если все единицы цепи химически идентичны (за исключением конфигураций их асимметрических центров), а мы так и будем считать в дальнейшем, то индексы k можно опустить, за исключением первой единицы, и мы имеем

$$\mathfrak{Z} = \mathbf{J}^* \mathcal{U}_1 \mathcal{U}^{x-2} \mathbf{J}, \tag{6.51}$$

где $\mathcal{U}_1$ выписана отдельно, чтобы учесть, что для нее $\tau^* = 1$.

Если можно пренебречь различием между $\mathcal{U}_1$ и $\mathcal{U}$, а это всегда допустимо для достаточно длинных цепей, то статистическая сумма $\mathfrak{Z}$ может быть представлена через собственные значения λ_ζ матрицы $\mathcal{U}$ в следующем виде (см. приложение Б и гл. 3):

$$\mathfrak{Z} = \sum_{\zeta,\, \eta=1}^{\nu} A_{1\zeta} \lambda_\zeta^{x-1} B_{\zeta\eta}, \tag{6.52}$$

где **A** — матрица собственных векторов $\mathcal{U}$, а $\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$. Для длинных цепей может быть принято приближенно

$$\mathfrak{Z} \approx \lambda_1^{x-1}, \tag{6.53}$$

где λ_1 — наибольшее собственное значение матрицы $\mathcal{U}$. В дальнейшем мы воспользуемся этим соотношением.

Доля изотактических диад в цепях любой длины определяется выражением

$$f_{\text{изо}} = 1 - f_{\text{син}} = \frac{(x-1)^{-1}\,\mathrm{U}_m^{(2)}\,\partial \ln \mathfrak{Z}}{\partial \mathrm{U}_m^{(2)}}. \tag{6.54}$$

Применяя методы гл. 3, § 6, мы имеем

$$f_{\text{изо}} = (x-1)^{-1}\mathfrak{Z}^{-1}\,[\mathbf{J}^* \;\; 0]\,\hat{\mathcal{U}}_1\hat{\mathcal{U}}^{x-2}\begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{J} \end{bmatrix}; \tag{6.55}$$

Здесь 0 — в левом и правом множителях — строка и столбец порядка $1\times\nu$ и $\nu\times 1$ соответственно, а

$$\hat{\mathcal{U}} = \begin{bmatrix} \mathcal{U} & \mathcal{U}' \\ 0 & \mathcal{U} \end{bmatrix}, \tag{6.56}$$

где

$$\mathcal{U}' = \frac{\mathrm{U}_m^{(2)}\,\partial\mathcal{U}}{\partial \mathrm{U}_m^{(2)}} = \mathrm{U}_m^{(2)}. \tag{6.57}$$

Матрица $\hat{\mathcal{U}}_1$ отличается от $\hat{\mathcal{U}}$ наличием в первой из них $\tau^* = 1$.

Величины f можно рассматривать как априорные вероятности, усредненные по всем диадам цепи. Так, $f_{\text{изо}}$ является аналогом величины $w_{\text{изо}}$, применяемой в предыдущем параграфе. Здесь вводится другой символ, чтобы отметить тот факт, что последовательность изотактических и синдиотактических диад в равновесных полимерах не является ни бернуллиевой, ни марковской в отличие от цепей, описанных в § 8. Она не марковская, так как любая данная диада имеет одинаковую условную зависимость характера от обоих ее соседей. Отклонения от бернуллиевого и марковского распределений очевидны из приводимых ниже численных примеров.

Доли или априорные вероятности F_I, F_H и F_S изотактических (*ddd* или *lll*), гетеротактических (*ddl* или *dll* и *lld* или *ldd*) и синдиотактических (*dld* или *ldl*) триад можно получить обобщением изложенного выше метода. Построим матрицу статистических весов таким образом, чтобы учесть характеры *двух* последующих диад. Матрица, удовлетворяющая этому требованию, имеет вид [12]

$$\mathcal{W} = \begin{array}{r} \\ \\ \\ dd \text{ или } ll \\ dl \text{ или } ld \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} dd & dl \\ \text{или} & \text{или} \\ ll & ld \end{array} \\ \begin{bmatrix} \mathrm{U}_m^{(2)} & \mathrm{U}_r^{(2)} \\ \mathrm{U}_m^{(2)} & \mathrm{U}_r^{(2)} \end{bmatrix} \end{array}. \tag{6.58}$$

Характеры двух предшествующих единиц $k-2$ и $k-1$ фиксируются индексами, относящимися к строкам; индексы столбцов аналогичным образом относятся к единицам $k-1$ и k. Пусть также

$$\hat{\mathscr{W}}_1 = [\mathscr{W}_1 \quad 0] \tag{6.59}$$

и

$$\hat{\mathscr{W}}_I = \begin{bmatrix} \mathscr{W} & \mathscr{W}'_I \\ 0 & \mathscr{W} \end{bmatrix}, \tag{6.60}$$

где 0 порядка $2\nu \times 2\nu$ и

$$\mathscr{W}'_I = \begin{bmatrix} \mathbf{U}_m^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{6.61}$$

где 0 порядка $\nu \times \nu$. Тогда доля изотактических триад (т. е. ddd или lll) в состоянии стереохимического равновесия равна

$$F_I = \mathfrak{Z}^{-1}(x-2)^{-1}[\mathbf{J}^* \quad 0]\, \hat{\mathscr{W}}_1 \hat{\mathscr{W}}_I^{\nu-2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathbf{J} \\ \mathbf{J} \end{bmatrix}. \tag{6.62}$$

Если применяются матрицы $\mathbf{U}_m$ и $\mathbf{U}_r$ в форме 2×2 (т. е. если $\nu = 2$), то порядок $\hat{\mathscr{W}}_I$ равен 8×8.

Априорные вероятности F_H и F_S для гетеротактических и синдиотактических триад описываются выражениями, аналогичными (6.62), за исключением замены $\hat{\mathscr{W}}_I$ на $\hat{\mathscr{W}}_H$ и $\hat{\mathscr{W}}_S$ соответственно, причем

$$\hat{\mathscr{W}}_H = \begin{bmatrix} \mathscr{W} & \mathscr{W}'_H \\ 0 & \mathscr{W} \end{bmatrix}, \tag{6.63}$$

где

$$\mathscr{W}'_H = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{U}_r^{(2)} \\ \mathbf{U}_m^{(2)} & 0 \end{bmatrix}, \tag{6.64}$$

и

$$\hat{\mathscr{W}}_S = \begin{bmatrix} \mathscr{W} & \mathscr{W}'_S \\ 0 & \mathscr{W} \end{bmatrix}, \tag{6.65}$$

где

$$\mathscr{W}'_S = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{U}_r^{(2)} \end{bmatrix}. \tag{6.66}$$

Очевидно, $F_I + F_H + F_S = 1$. Вероятность различных тетрад и последовательностей более высокого порядка может быть найдена путем обобщения изложенного метода.

Выражения (6.50), (6.51) и (6.54) — (6.66) применимы к цепям любой длины, связи которых характеризуются любым (конечным) числом ν поворотных состояний. В пределе для больших x можно применить выражение (6.53), представляющее статистическую сумму $\mathfrak{Z}$ через наибольшее собственное значение λ_1 матрицы $\mathcal{U}$, и долю $f_{изо}$ изотактических единиц при стереохимическом равновесии можно получить из λ_1 и векового уравнения для $\mathcal{U}$. Мы рассмотрим, в частности, случай, когда можно положить $\tau\omega = 0$ и поэтому воспользоваться выражениями (6.18) — (6.20) для матриц статистических весов отдельных связей. Тогда

$$\mathbf{U}_m^{(2)} = \begin{bmatrix} (\eta^2\tau^*\omega + \eta) & (\eta\tau^* + \omega) \\ (\eta^2\omega + \eta\omega) & (\eta + \omega^2) \end{bmatrix}, \tag{6.67}$$

$$\mathbf{U}_r^{(2)} = \begin{bmatrix} (\eta^2\tau^* + \eta\omega) & (\eta\omega\tau^* + 1) \\ (\eta^2 + \eta\omega^2) & (\eta\omega + \omega) \end{bmatrix} \tag{6.68}$$

и

$$\mathcal{U} = (1+\omega)\begin{bmatrix} \eta(1+\eta\tau^*) & (1+\eta\tau^*) \\ \eta(\eta+\omega) & (\eta+\omega) \end{bmatrix}. \tag{6.69}$$

Применяя выражения (6.67) и (6.68) для диадных матриц статистических весов, мы определяем матрицу

$$g\mathbf{U}_m^{(2)} + \mathbf{U}_r^{(2)} = \begin{bmatrix} (1+g\omega)\eta^2\tau^* + (g+\omega)\eta & (1+g\omega) + (g+\omega)\eta\tau^* \\ (1+g\omega)\eta^2 + (g+\omega)\eta\omega & (1+g\omega)\omega + (g+\omega)\eta \end{bmatrix}, \tag{6.70}$$

где g — фактор, введенный по причинам, которые станут очевидными ниже. Вековое уравнение этой матрицы имеет вид

$$\begin{aligned} \psi(g, \lambda) &= |g\mathbf{U}_m^{(2)} + \mathbf{U}_r^{(2)} - \lambda\mathbf{E}_2| = \\ &= \lambda^2 - [(1+g\omega)(\eta^2\tau^* + \omega) + 2(g+\omega)\eta]\lambda + \\ &\quad + (g^2-1)(1-\omega^2)(1-\tau^*\omega)\eta^2. \end{aligned} \tag{6.71}$$

Пусть $\lambda_1(g)$ и $\lambda_2(g)$ — собственные значения, которые получаются, если приравнять правую часть (6.71) нулю, и $\lambda_1(g) > \lambda_2(g)$. При $g = 1$ они являются собственными значениями матрицы $\mathcal{U}$; они определяются выражениями

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= (1+\omega)(2\eta + \eta^2\tau^* + \omega), \\ \lambda_2 &= 0. \end{aligned} \tag{6.72}$$

Как видно из соображений, приводящих к выражению (3.62),

$$f_{изо} = \left[\frac{\partial \ln \lambda_1(g)}{\partial g}\right]_{g=1} = -\lambda_1^{-1}\left[\frac{\partial\psi/\partial g}{\partial\psi/\partial\lambda}\right]_{g=1,\ \psi=0} \tag{6.73}$$

в пределе $x = \infty$. Из (6.71) следует, что в том же предельном случае

$$f_{изо} = (2\eta + \eta^2\tau^*\omega + \omega^2)\lambda_1^{-1} - 2\eta^2(1-\tau^*\omega)(1-\omega^2)\lambda_1^{-2}. \tag{6.74}$$

Если $\omega=0$, то

$$\lambda_1=\eta(2+\eta\tau^*) \tag{6.75}$$

и

$$f_{\text{изо}}=\frac{2(1+\eta\tau^*)}{(2+\eta\tau^*)^2}. \tag{6.76}$$

Аналогичный анализ [12] априорных вероятностей различных триад в пределе $x=\infty$ в случае $\omega=0$ приводит к следующим результатам:

$$F_I=\frac{3\eta\tau^*+2}{(\eta\tau^*+2)^3}, \tag{6.77}$$

$$F_H=\frac{2[2(\eta\tau^*)^2+3\eta\tau^*+2]}{(\eta\tau^*+2)^3}, \tag{6.78}$$

$$F_S=1-\frac{4(\eta\tau^*)^2+9\eta\tau^*+6}{(\eta\tau^*+2)^3}. \tag{6.79}$$

Согласно выражениям (6.76) — (6.79), априорные вероятности для бесконечных цепей являются функциями $\eta\tau^*$, если $\omega=0$.

Интересно сравнить выражения (6.76) — (6.79) для бесконечных цепей с результатами, полученными для коротких цепей, согласно выражениям (6.55) — (6.66) с $\omega=0$. Для $x=2$, что соответствует одной диаде, получаем

$$(f_{\text{изо}})_2=\frac{2\eta}{(1+\eta)^2}, \tag{6.80}$$

а для $x=3$ (две диады или одна триада)

$$(f_{\text{изо}})_3=\frac{1+\eta+\eta\tau^*}{(1+\eta)(2+\eta\tau^*)}, \tag{6.81}$$

$$(F_I)_3=\frac{\eta(2+\tau^*)}{(1+\eta)^2(2+\eta\tau^*)}, \tag{6.82}$$

$$(F_H)_3=\frac{2(1+\eta^2+\eta^2\tau^*)}{(1+\eta)^2(2+\eta\tau^*)}, \tag{6.83}$$

$$(F_S)_3=\frac{\eta(2+\eta^2\tau^*)}{(1+\eta)^2(2+\eta\tau^*)}. \tag{6.84}$$

Получение алгебраических выражений для более длинных цепей становится затруднительным. Однако с помощью выражений (6.55) — (6.66) можно легко получить численные результаты для цепей любой длины.

В табл. 13 сравниваются численные результаты для димеров и тримеров с результатами для бесконечных цепей при трех произвольных наборах значений η и τ^* с $\omega=0$, что необходимо для применения выражений (6.76) — (6.84). Для первого набора параметров из результатов для $x=2$ и $x=3$ следует случайное распределение диад без преобладания изотактической или синдиотактической форм. Соотношения

$$F_I=f_{\text{изо}}^2,\qquad F_H=2f_{\text{изо}}(1-f_{\text{изо}}),\qquad F_S=(1-f_{\text{изо}})^2, \tag{6.85}$$

Таблица 13

Равновесный стереоизомерный состав ($\omega=0$) [12]

Состав диады		Состав триады			
x	$f_{изо}$	F_I	F_H	F_S	F_I/F_S
		$\eta=1;\ \tau^*=1$			
2	1/2				
3	1/2	1/4	1/2	1/4	1
∞	4/9	5/27	14/27	8/27	5/8
		$\eta=2;\ \tau^*=1$			
2	4/9				
3	5/12	1/6	1/2	1/3	1/2
∞	3/8	1/8	1/2	3/8	1/3
		$\eta=2;\ \tau^*=1/4$			
2	4/9				
3	7/15	1/5	8/15	4/15	3/4
∞	12/25	28/125	64/125	33/125	28/33

которые должны выполняться для независимых диад (бернуллиево распределение в последовательности), действительно, выполняются в этом примере для заселенностей димеров и тримеров. Этот результат нетипичен: как показывают второй и третий примеры, соотношения (6.85) не выполняются при других значениях η и τ^*. Даже в первом примере имеются отклонения для больших значений x, что видно из результатов для $x=\infty$. Соотношения (6.85) обычно не верны ни для конечных, ни для бесконечных цепей. Это является следствием взаимозависимости пространственных конфигураций (или конформаций) соседних единиц, которая в свою очередь препятствует разделению статистического веса (т. е. Z) для всей цепи на отдельные вклады от соответствующих единиц, или диад. Зависимость конформационных состояний от соседей приводит к тому, что стереоизомерное состояние диады зависит от состояний ее соседей.

Если бы последовательность диад была марковской, то условная вероятность для триад, например $F_I/f_{изо}$, была бы независимой от длины цепи x. Анализ численных результатов в каждом из трех примеров демонстрирует зависимость условных вероятностей от x.

Меньшие доли в длинных цепях изотактических диад и триад по сравнению с синдиотактическими отражают большее число пространственных конфигураций, возможных при синдиотактическом расположении. Конечно, мера преобладания зависит от значений параметров. При $\tau^*=0$ $(f_{изо})_\infty=(f_{син})_\infty=1/2$, т. е. оба вида еди-

ниц подвергаются одинаково сильным конформационным ограничениям, как это указывалось выше. Значения $(f_{изо})_\infty$ и отношения F_I/F_S уменьшаются с ростом τ^* и η.

Стереохимическое равновесие определяется теми же потенциалами внутреннего вращения, включающими взаимодействия между валентно не связанными атомами и группами, которые влияют на осуществление различных конформаций данного стереохимического вида. Как следует из изложенной выше теории, один и тот же набор параметров служит для описания как химического, так и конформационного равновесия. Поэтому напрашивается сравнение [12] экспериментальных результатов для обоих видов равновесия; они должны описываться одними и теми же значениями параметров. Первые попытки в этом направлении, в которых использовались димерные и тримерные аналоги виниловых полимеров, по-видимому, подтверждают эти выводы [12, 22]. Теория позволяет также связать стереохимические или конформационные равновесия для низкомолекулярных гомологов с равновесиями в полимерных цепях любой длины. Последующие исследования в этих направлениях должны окончательно установить природу конформационных взаимодействий в различных виниловых полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

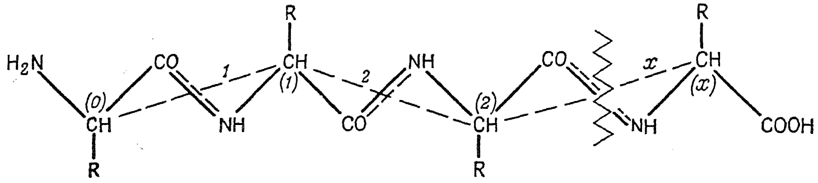
1. *Natta G.*, *Danusso F.*, Journ. Polymer Sci., **34**, 3 (1959); *Natta G.*, *Farina M.*, *Peraldo M.*, Makromol. Chem., 38, 13 (1960); *Huggins M. L.*, *Natta G.*, *Desreux V.*, *Mark H.*, Journ. Polymer Sci., **56**, 153 (1962).
2. *Flory P. J.*, *Mark J. E.*, *Abe J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 88, 639 (1966).
3. *Scott D. W.*, *McCullough J. P.*, *Williamson K. D.*, *Waddington G.*, Journ. Am. Chem. Soc., **73**, 1707 (1951).
4. *Thomas J. R.*, *Gwinn W. F.*, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 2785 (1949).
5. *Brown J. K.*, *Sheppard N.*, Journ. Chem. Phys., **19**, 976 (1951).
6. *Abe A.*, Journ. Am. Chem. Soc., **90**, 2205 (1968).
7. *Lide D. R.*, *Jr.*, Journ. Chem. Phys., **33**, 1519 (1960.)
8. *Bunn C. W.*, *Holmes D. R.*, Disc. Faraday Soc., **25**, 95 (1958).
9. *Shimanouchi T.*, Pure Appl. Chem., **12**, 287 (1966).
10. *Shimanouchi T.*, *Tasumi M.*, *Abe Y.*, Makromol. Chem., 86, 43 (1965); *Abe Y.*, *Tasumi M.*, *Shimanouchi T.*, *Satoh S.*, *Chûjô R.*, Journ. Polymer Sci., *A-1*, 4, 1413 (1966).
11. *Doskočilová D.*, *Štokr J.*, *Schneider B.*, *Pivcová H.*, *Kolínský M.*, *Petránek J.*, *Lím D.*, Journ. Polymer Sci., *C*, **16**, 215 (1967); *Schneider B.*, *Štokr J.*, *Doskočilová D.*, *Kolínský M.*, *Sýkora S.*, *Lím D.*, Journ. Polymer Sci., *C*, **16**, 3891 (1968).
12. *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 89, 1798 (1967).
13. *Fujiwara Y.*, *Fujiwara S.*, *Fujii K.*, Journ. Polymer Sci., *A-1*, 4, 257 (1966); *Fujiwara S.*, *Fujiwara Y.*, *Fukuroi T.*, Intern. Symp. Macromol. Chem., Tokyo, Kyoto, 1966.
14. *Natta G.*, *Pino P.*, *Corradini P.*, *Danusso F.*, *Mantica E.*, *Mazzanti G.*, *Moraglio G.*, Journ. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955); *Natta G.*, Journ. Polymer Sci., **16**, 143 (1955); *Natta G.*, *Corradini P.*, Makromol. Chem., **16**, 77 (1955).

15. *Natta G., Corradini P.*, Journ. Polymer Sci., 34, 21 (1959); Nuovo Cimento Suppl., 15, 9 (1960).
16. *Natta G., Corradini P., Bassi I. W.*, Nuovo Cimento Suppl., 15, 68 (1960).
17. *Natta G., Corradini P.*, Journ. Polymer Sci., 20, 251 (1956); *Natta G., Pasquon I., Corradini P., Peraldo M., Pegoraro M., Zambelli A.*, Atti Accad. Nazl Lincei Rend. Classe Sci., Fis. Mat. Nat., 28, 539 (1 60); *Natta G.*, Makromol. Chem., 35, 93 (1960); *Natta G., Peraldo M., Allegra G.*, Makromol. Chem., 75, 215 (1964).
18. *Борисова Н. П. Бирштейн Т. М.*, Высокомол. соед., 5, 279 (1963).
19. *DeSantis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A.*, Journ. Polymer Sci., *A*, 1, 1383 (1963); *Liquori A. M.*, Journ. Polymer Sci., *C*, 12, 209 (1966).
20. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, стр. 197.
21. *Mark J. E., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 1423 (1965).
22. *Williams A. D., Brauman J. I., Nelson N. J., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 89, 4807 (1967).

Глава 7

ПОЛИПЕПТИДЫ, БЕЛКИ И ИХ АНАЛОГИ

Полипептиды требуют специального рассмотрения не только потому, что они важны в биологии, но и потому, что они обладают почти уникальной комбинацией структурных особенностей. Химическое строение полипептидной цепи представлено на фиг. 61. Повторяющаяся единица объединяет три атома главной цепи. Эти повторяющиеся единицы, или α-аминокислотные остатки — NH — CHR — — CO —, последовательно нумеруются от 0 до x, как показано числами



Фиг. 61. Полипептидная цепь.

Указан частично двойной характер амидных связей. Пунктиром показаны виртуальные связи, соединяющие последовательные атомы α-углерода. Приведена также нумерация остатков и соединяющих их виртуальных связей.

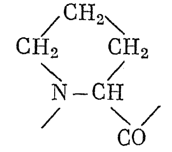
в скобках около атомов α-углерода (CHR) каждого остатка. На фиг. 61 в качестве концевых групп произвольно выбраны аминогруппа NH_2 и карбоксильная группа COOH. Можно, конечно, выбрать и другие концевые группы; при этом последующее рассмотрение изменится лишь незначительно, причем такие изменения играют роль лишь для конечных цепей.

Аминокислотные остатки являются направленными в том смысле, что их концевые группы NH и CO различаются. Поэтому они не имеют оси симметрии и такой же асимметрией обладает цепь в целом. Иначе говоря, вращение полностью вытянутой цепи вокруг оси, перпендикулярной ее длине, не вырождено; в отличие от этого виниловые цепи, рассмотренные в предыдущей главе, симметричны относительно изменения направления цепи, за исключением тех случаев, в которых симметрия нарушена благодаря присутствию асимметрических центров.

Вторая особенность, которую необходимо отметить,— это наличие асимметрического центра —CHR— в каждом аминокислотном остатке, или структурной единице, конечно если R $\neq$ H. Вследствие направленности аминокислотных остатков конфигурации их асимметрических центров абсолютны, а не являются результатом внешних по отношению к самому остатку условий, как в случае виниловых цепей. В полипептидах живых организмов эти центры, за редкими исключениями, имеют L-конфигурацию.

Третья и самая отличительная особенность структуры полипептидной цепи обусловлена плоским строением амидной группы, определяемым частично двойным характером амидной связи (стр. 199 и далее). Система связей главной цепи от одного атома α-углерода до следующего, включая также связи C = O и N — H промежуточной группы CONH, имеет плоскую структуру. Эту систему связей и непосредственно соединенных ими атомов называют [1] *пептидной единицей*. Ее не следует смешивать с аминокислотным *остатком* или химической повторяющейся единицей. В i-ю пептидную единицу включают также боковую цепь R_i и атом H_i, присоединенные к C_i^α (фиг. 61). Цепь содержит x таких единиц.

В гл. 5, § 12 в связи с анализом полиамидных цепей типа найлона приведены доказательства того, что амидная связь в полимерной цепи имеет исключительно или почти исключительно *транс*-структуру. Той же конформацией обладают, по-видимому, и амидные группы полипептидных цепей, состоящие из остатков —NH— —CHR—CO— с незамещенными группами NH. Мы ограничимся вначале остатками такого типа; в частности, мы пока исключим из рассмотрения полипептиды, содержащие остаток пролина



Такой остаток может находиться как в *цис*-, так и в *транс*-конформации в зависимости от условий. Полипептиды, содержащие остатки пролина, рассматриваются в конце § 2.

Плоская *транс*-форма всех пептидных единиц позволяет описывать пространственную конфигурацию полипептидной цепи на основе гипотетических *виртуальных связей*, соединяющих друг с другом соседние α-углероды. Такие виртуальные связи показаны на фиг. 61 пунктиром. В той степени, в какой длины связей и валентные углы фиксированы и амидная связь соответствует *транс*-конформации, длина вектора $\mathbf{l}_{u;\,i}$, отвечающего i-й виртуальной связи, также фиксирована, и он расположен в плоскости соответствующей пептидной единицы. Ориентация виртуальной связи по отношению к соседней такой же связи определяется углами внутреннего вращения

около двух звеньев главной цепи, которые примыкают к α-углероду, соединяющему соседние виртуальные связи.

Векторы виртуальных связей полностью описывают конфигурацию главной цепи. Полипептидная цепь на фиг. 61 содержит x виртуальных связей, соединяющих последовательные атомы α-углерода, которые пронумерованы слева направо, начиная с нулевого атома. В соответствии с принятым способом нумерации, описанным в гл. 1, i-я виртуальная связь соединяет i — 1-й и i-й атомы α-углерода. Направим вектор $\mathbf{r}$ расстояния между концами от нулевого атома α-углерода к атому α-углерода номера x. Тогда

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{x} \mathbf{l}_{u;\,i}. \tag{7.1}$$

Следует отметить также еще одно свойство пептидной единицы — ее большой дипольный момент (3,7 D). То обстоятельство, что эти моменты повторяются в цепи на близких расстояниях, приводит к возможности значительного вклада диполь-дипольных взаимодействий в конформационную энергию. Как было показано [2], эти взаимодействия заметно влияют на средние размеры клубкообразной цепи.

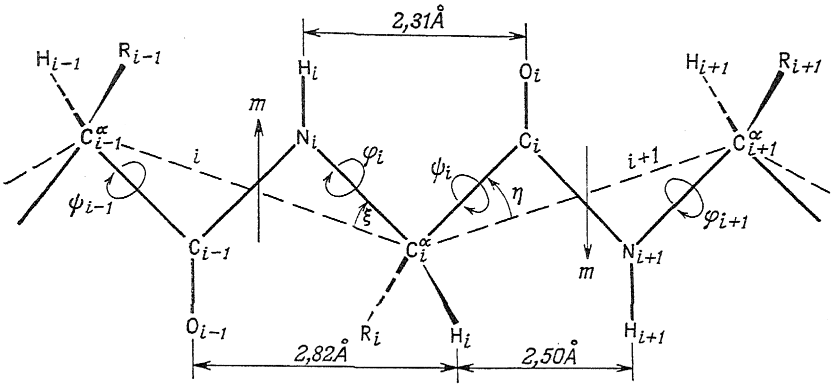
Мы рассмотрим в этой главе также полимолочную кислоту с химической повторяющейся единицей —O — CH(CH_3) — CO—. Она представляет собой эфирный аналог полипептидов. Как было отмечено на стр. 199, эфирная связь, так же как и амидная, имеет плоскую *транс*-конформацию. Поэтому геометрическое описание полимолочной кислоты эквивалентно описанию ее полипептидных аналогов. Однако дипольный момент эфирной группы значительно меньше (около 1,8 D).

§ 1. СТЕРИЧЕСКИЕ КАРТЫ ПОЛИПЕПТИДОВ

Структурная геометрия цепи L-полипептида представлена на фиг. 62. В предположении, что пептидная единица имеет жесткую плоскую *транс*-структуру, углы ξ и η между виртуальными связями и связями N — C^α и C^α — C соответственно фиксированы. Пространственную конфигурацию цепи определяют пары углов внутреннего вращения φ_i, ψ_i вокруг указанных единичных связей, примыкающих к атому α-углерода каждого остатка. Структурные параметры пептидной единицы представлены в табл. 14, составленной Сасисекараном [3] [1]).

Среди различных взаимодействий, определяющих конформации рассмотренных выше цепей, наиболее важными являются стериче-

[1]) Эти параметры немного отличаются от параметров амидной группы в полиамидных цепях, рассмотренных в гл. 5 (фиг. 38). Однако различие не превосходит погрешности эксперимента.



Ф и г. 62. Геометрическое представление части полипептидной цепи в плоской полностью вытянутой конформации, когда углы внутреннего вращения φ и ψ равны нулю.

Другие конформации получаются при изменении этих углов внутреннего вращения. Последовательные аминокислотные остатки обозначены индексами $i-1$, i и $i+1$. Тонким пунктиром показаны виртуальные связи, соединяющие атомы α-углерода этих остатков. Стрелки m характеризуют дипольные моменты групп. Приведенные межатомные расстояния относятся к плоской конформации главной цепи.

ские перекрытия валентно не связанных атомов и групп. Полипептиды не составляют исключения из этого правила. Уже поверхностный анализ моделей показывает, что стерические перекрытия, возникающие при изменении одного из углов пары φ_i, ψ_i, зависят от

Таблица 14

Структурные параметры пептидных единиц [3] *

Длина связи, Å		Валентный угол и его дополнение θ, *град* **
$C^{\alpha}-C$	1,53	$\angle C^{\alpha}CN$, 66
$C-N$	1,32	$\angle CNC^{\alpha}$, 57
$N-C^{\alpha}$	1,47	$\angle NC^{\alpha}C$, 70
$C=O$	1,24	
$N-H$	1,00	
$C^{\alpha}-C^{\beta}$ ***	1,54	
$C^{\alpha}-H^{\alpha}$	1,07 ****	

* $\eta=22{,}2°$, $\xi=13{,}2°$ (см. фиг. 62); длина виртуальной связи $l_u = 3{,}80$ Å.

** Можно приближенно принять, что связи, образованные боковыми атомами (O, H, R), направлены по биссектрисам соответствующих углов.

*** C^{β} — первый атом углерода в заместителе R, имеющем структуру $-CH_2-R'$.

**** Сасисекаран [3] для длины связи C—H приводит меньшее значение 1,00 Å.

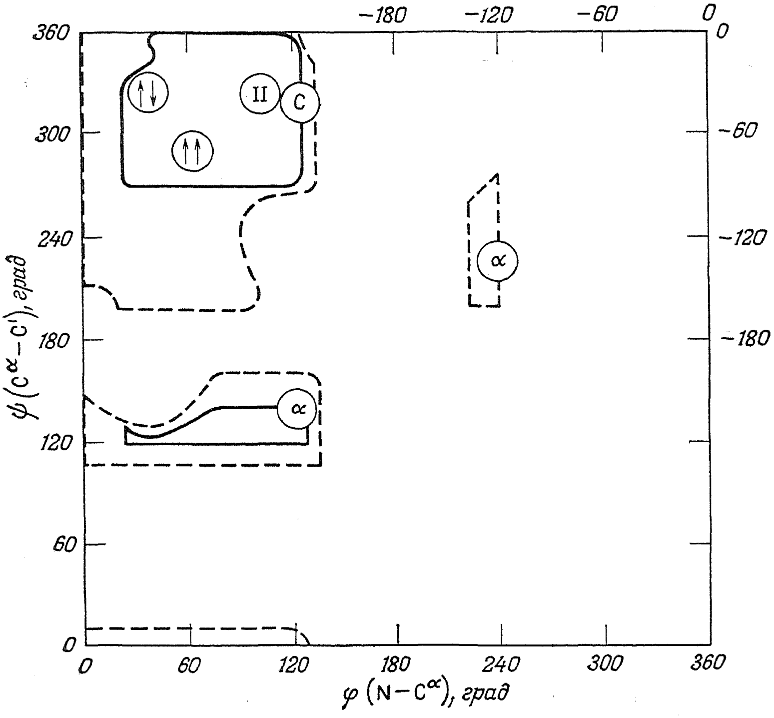
значения другого угла. В то же время из анализа моделей следует, что взаимодействия, определяемые вращением в одной такой взаимосвязанной паре углов, совершенно не зависят от соседней пары углов [2]. Описывая это важное свойство полипептидной цепи более детально, отметим, что если одна пара углов вращения φ_i, ψ_i меняется, а все прочие углы имеют нулевые значения, то ни при каких значениях φ_i, ψ_i атомы и группы, предшествующие C^{α}_{i-1} (включая R_{i-1}, см. фиг. 62), с одной стороны, и атомы и группы, следующие за C^{α}_{i+1} (включая R_{i+1}), — с другой, не подходят достаточно близко друг к другу для появления между ними заметного взаимодействия (притяжения или отталкивания).

Если пара углов φ_i, ψ_i изменяется в интервале, в котором отсутствуют стерические перекрытия атомов пептидных единиц, охватываемых i-й и $i + 1$-й виртуальными связями, и если одновременно может изменяться соответственно пара углов φ_{i+1}, ψ_{i+1}, то ни при какой комбинации четырех углов i-я пептидная единица не взаимодействует с $i + 2$-й единицей. Что касается i-й и $i + 3$-й единиц, то они могут быть приведены во взаимодействие при одновременном изменении трех последовательных пар углов в допустимых интервалах, однако этим взаимодействиям отвечает лишь крайне малая доля всего интервала углов. Таким образом, можно разграничить взаимодействия *ближнего порядка* и взаимодействия *дальнего порядка* (стр. 47), причем последние устраняются, если экспериментальные данные привести к Θ-точке (гл. 2). Вследствие плоской *транс*-структуры пептидной единицы взаимодействия ближнего порядка сводятся к взаимодействиям ближайших соседних пептидных единиц.

Полипептидная цепь представляет собой пример цепи с «изолированными» парами углов внутреннего вращения, причем углы данной пары сильно взаимозависимы, а углы различных пар приближенно независимы. Это позволяет рассматривать каждую пару углов независимо от других. Взаимодействия, связанные с i-й парой углов (включающие атомы от C^{α}_{i-1} до C^{α}_{i+1} и не включающие атомы вне этого участка), зависят от природы R-группы i-го аминокислотного остатка и от асимметрии соответствующей группы α-CHR, но не зависят от структуры и асимметрии соседних остатков. Поэтому можно считать, что взаимодействия пары пептидных единиц (или соответствующей пары виртуальных связей) характеризуют аминокислотный остаток, соединяющий пару, независимо от остальных остатков. При этом, однако, мы предполагаем, что рассматриваемый остаток с обеих сторон связан либо с другими α-аминокислотными остатками, либо с химически эквивалентными группами, необходимыми для существования двух пептидных единиц; этот остаток *не может*, например, быть концевым остатком цепи.

Учитывая изложенное, Рамачандран и др. [3—7] построили диаграммы, определяющие допустимые области углов φ и ψ, в которых

данный остаток свободен от сильных стерических перекрытий. На фиг. 63 представлена диаграмма Рамачандрана, или стерическая карта, для поли-L-аланина, для которого $R = CH_3$. Сплошные линии ограничивают области, внутри которых ни одно из расстояний между парой валентно не связанных атомов не меньше значений, приведенных во втором столбце табл. 15. Для областей, ограниченных штриховыми линиями, эти расстояния соответствуют несколько меньшим значениям, приведенным в последнем столбце табл. 15. Эти значения были выбраны [3—6] на основе расстояний при контакте в молекулах и между молекулами в кристаллах. «Нормально допустимые» значения — это те значения, которые наиболее часто встречаются в кристаллах; «нижние предельные» значения хотя и встречаются, но редко. При расчетах использованы структурные данные табл. 14. Видно, что допустимая область для остатка поли-L-аланина



Фиг. 63. Стерическая карта Рамачандрана [4] для остатка L-аланина.

«Нормально доступные» области (табл. 15) ограничены сплошными линиями, а области, определяемые «предельными значениями» расстояний, ограничены пунктиром. Значения φ и ψ, отвечающие спиральным структурам, обозначены следующим образом: α — правая и левая α-спирали, $\pm 122°$, $\pm 133°$ [12, 13]; ↑↑ — параллельный складчатый слой, $+62°$, $-68°$ [13]; ↑↓ — антипараллельный складчатый слой, 38°, $-35°$ [13]; II — полиглицин II (левая спираль) и поли- L-пролин II, 102°, $-35°$ [12]; C — коллаген, 123°, $-40°$ [7, 12].

Таблица 15

Минимальные расстояния контактов для пар атомов в полипептидах по данным Рамачандрана и др. [4]

Пары атомов	Минимальное расстояние, Å	
	нормально допустимое	нижний предел
C...C	3,2	3,0
C...O	2,8	2,7
C...N	2,9	2,8
C...H	2,4	2,2
O...O	2,8 *	2,7 *
O...N	2,7	2,6
O...H	2,4	2,2
N...N	2,7	2,6
N...H	2,4	2,2
H...H	2,0	1,9

* Пересмотренные значения расстояний O...O по данным Рамакришнана и Рамачандрана [5] меньше на 0,1 Å.

составляет лишь малую долю от всего интервала углов. Соответствующие диаграммы для других α-аминокислотных остатков рассчитали Рамакришнан и Рамачандран [5] и Лич, Немети и Шерага [8]. Для глицина, для которого R = H, область допустимых углов значительно больше, чем для аланина на фиг. 63. Стерические карты для лейцина ($R = -CH_2CH(CH_3)_2$), глутамина ($R = -CH_2CH_2CONH_2$) и лизина ($R = -CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$), имеющих более длинные боковые цепи типа $-CH_2 - R'$, мало отличаются от карты для аланина ($R = -CH_3$) [5, 8]. Боковая цепь валина ($R = -CH(CH_3)_2$) с разветвлением у β-углерода, как и следовало ожидать, уменьшает область допустимых конформаций [8].

Для различных пептидов и полипептидов, структура которых определена рентгенографически, диаграммы Рамачандрана позволяют объяснить наблюдаемые конформации остатков; это относится также к остаткам в белках — миоглобине [5] и лизоциме [7, 9]. Однако имеется некоторое число остатков, конформации которых (φ, ψ) лежат вне области «нижних предельных» значений на стерической карте. Следует помнить, что карта построена для фиксированных валентных углов, в то время как в действительности углы могут заметно деформироваться. Изменение валентных углов не более чем на 5—10° устраняет все трудности, связанные с расположением небольшого числа остатков в структуре белка [10, 11]. Если разрешить изменение валентных углов в указанной степени, то допустимые области расширяются. Энергия таких деформаций углов при обычных температурах порядка $2kT$ (см. стр. 27). Таким образом, границы так называемой допустимой области на стерической карте

не являются жестким пределом; их можно преодолеть путем затраты некоторой энергии. Простейший путь для такого перехода границы состоит в искажении валентных углов или угла вращения вокруг частично двойной связи C — N.

На фиг. 63 указаны конформации [5—7, 12, 13] ряда наиболее известных спиральных структур полипептидов, получаемых повторением данной пары значений φ и ψ во всех остатках спиральной последовательности. Эти спирали можно разделить на два класса: 1) правая и левая α-спирали, приближенно отвечающие g^+g^+ и g^-g^- соответственно, и 2) сравнительно вытянутые спирали в большой разрешенной области, расположенной в верхнем левом квадранте диаграммы. Последние структуры часто называют β-формами. В то время как α-спираль стабилизуется внутримолекулярными водородными связями [12, 14], для β-форм характерны межмолекулярные водородные связи; это не относится к полипролину, в котором из-за отсутствия амидного водорода остатки не могут образовывать водородные связи с другими подобными же остатками. В диаграмме Рамачандрана (фиг. 63) конформация α-спирали разрешена, причем для L-остатков типа L-аланина преимущество имеет правая спираль, что подтверждается экспериментальными данными.

§ 2. КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ ПОЛИПЕПТИДОВ

Для рассмотрения конфигураций неупорядоченного клубка необходима более детальная оценка конформаций в разрешенных областях. Очевидно, что потенциалы заторможенного вращения связей и лондоновские дисперсионные взаимодействия (притяжения) делают некоторые из этих областей более выгодными, чем другие. Различия внутри данной разрешенной области и между конкурирующими областями на карте должны влиять на величины, усредненные по конфигурациям цепи, причем такие различия могут сказываться весьма заметно. С этой точки зрения конфигурационная статистика предъявляет более строгие требования, чем просто указание допустимых конформаций. С другой стороны, нет необходимости строго разграничивать разрешенные и неразрешенные области. При этом эффектом деформации валентных углов можно пренебречь, поскольку он в значительной степени исключается при усреднении по всем конфигурациям системы, как это уже отмечалось выше (см. стр. 27).

Для определения конформационной энергии, связанной с взаимозависимой парой углов внутреннего вращения φ и ψ, можно применить методы гл. 5 (см. стр. 146—148). Наибольшее отличие связано с тем, что потенциалы заторможенного вращения около единичных связей, примыкающих к атому C^α аминокислотного остатка, по-видимому, значительно меньше [2] (порядка 1,0 *ккал/моль*), чем потенциал 3,5 *ккал/моль* для связи C — C в *н*-алканах (см. табл. 6). Эти потенциалы, несомненно, трехкратны, и минимумы для каждого,

вероятно, лежат при 0° (*транс*) [1]). Однако энергетические барьеры, разделяющие минимумы, не слишком велики, так что нельзя гарантировать невозможность их компенсации другими вкладами в конформационную энергию. Следовательно, в этом случае приближение дискретных состояний, расположенных примерно в минимумах потенциала заторможенного вращения, оказывается неприемлемым.

Конформационная энергия, определяемая вращением связей i-го остатка полипептидной цепи в соответствии с выражением (5.1), имеет вид [2, 15]

$$E(\varphi, \psi) = \left(\frac{E_\varphi^0}{2}\right)(1-\cos 3\varphi) + \left(\frac{E_\psi^0}{2}\right)(1-\cos 3\psi) + \sum_{k,\ l} E_{kl}(\varphi, \psi) + E_C. \qquad (7.2)$$

Отдельные атомы здесь помечены индексами k, l, а индекс i, нумерующий остаток, для простоты опущен. При суммировании учитываются взаимодействия всех валентно не связанных пар атомов, расстояния между которыми зависят только от φ_i, ψ_i, т. е. атомов в интервале от C_{i-1}^α до C_{i+1}^α включительно. Член E_C отвечает кулоновскому взаимодействию между соседними амидными группами, обусловленному их высокой электрической асимметрией, которая проявляется, в частности, в их дипольном моменте. Невалентные взаимодействия можно представить, согласно формуле (5.2), как комбинации экспоненциального члена отталкивания и члена, пропорционального r^{-6}, для притяжения между атомами. Можно также [15, 16] отталкивание представить обратной степенной функцией; в этом случае выражение для энергии парного взаимодействия принимает хорошо известный вид

$$E_{kl}(\varphi, \psi) = \frac{a_{kl}}{r_{kl}^m} - \frac{c_{kl}}{r_{kl}^6}, \qquad (7.3)$$

где расстояние r_{kl} между атомами k и l зависит от φ и ψ, а a_{kl} и c_{kl} — параметры для данной пары атомов. Если показатель степени m принять равным 12 (потенциал Леннарда — Джонса), то результаты мало отличаются от полученных с экспоненциальным членом отталкивания типа (5.2) (потенциал Бакингема) при $b \approx 4{,}5$ Å^{-1}, если, конечно, параметры a_{kl} выбраны надлежащим образом [15]. Параметры c_{kl} можно рассчитать, исходя из атомных поляризуемостей, как это описано в гл. 5, § 2. Выбор остальных параметров, т. е. a_{kl}, является критичным. Как и при рассмотрении *н*-алканов и подобных им молекул (см. гл. 5), им приписываются некоторые выбранные значения, позволяющие описать экспериментально найденные расстояния в кристаллах. Как указано в гл. 5 (стр. 149), при определении

[1]) Основания для этих выводов рассмотрены в гл. 5, стр. 201; см. также [2].

a_{kl} необходимо учесть взаимодействия других близких атомов помимо контактирующей пары [15]. С этой точки зрения значения a_{kl} должны обеспечивать минимумы E_{kl} (φ, ψ) при расстояниях r_{kl}, отвечающих суммам атомных радиусов

$$r_{\mathrm{H}}^0 = 1{,}3\,\text{Å}, \quad r_{\mathrm{C}}^0 = 1{,}8\,\text{Å}, \quad r_{\mathrm{O}}^0 = 1{,}6\,\text{Å}, \quad r_{\mathrm{N}}^0 = 1{,}65\,\text{Å}, \quad r_{\mathrm{CH_2}}^0 = 1{,}95\,\text{Å}.$$

Эти значения выбраны [15] примерно на 0,10 Å больше, чем обычные ван-дер-ваальсовы радиусы, чтобы учесть влияние притяжения других атомов в молекуле; они согласуются с набором радиусов, использованных для аналогичных расчетов в *н*-алканах (см. стр. 149).

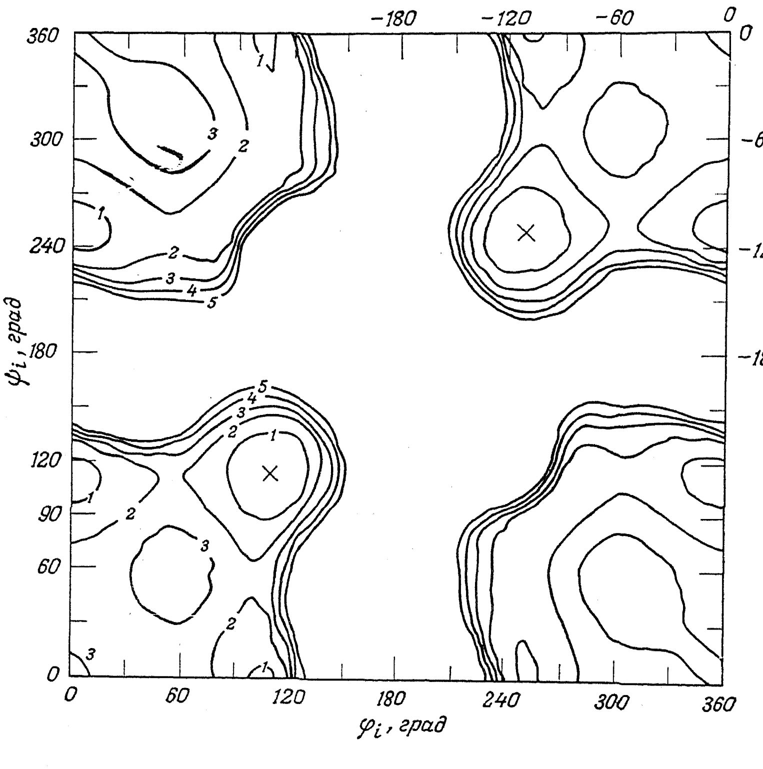
Кулоновский член можно оценить либо на основе взаимодействия двух точечных диполей, расположенных в средних точках амидных связей (см. фиг. 62), либо исходя из парциальных электронных зарядов соответствующих атомов. В работе Бранта и Флори [2] был применен первый метод. Для дипольного момента амидной группы принималось значение 3,7D, полученное Мейганом и Колем [17] для ряда алкил-замещенных амидов. Затем были проведены расчеты вторым методом [15] путем приписывания атомам Н и N группы N — Н парциальных электронных зарядов $\pm 0{,}281e$ и атомам С и О карбонильной группы зарядов $\pm 0{,}394e$ (e — заряд электрона). Эти четыре заряда воспроизводят наблюдаемый дипольный момент группы и приближенно отвечают дипольным моментам связей.

Выбор эффективной диэлектрической постоянной, определяющей кулоновское взаимодействие в обоих методах, требует обсуждения. Эксперименты для полипептидов по необходимости проводятся в полярных растворителях, часто в воде. Однако мультипольное распределение зарядов или диполей, выбранное для описания электрической асимметрии структуры, в значительной степени экранировано от окружающего растворителя с высокой диэлектрической постоянной как группами полипептидной цепи, так и, возможно, молекулами растворителя, связанными (например водородными связями) с амидной группой. Такие комплексированные молекулы растворителя не участвуют в диэлектрической поляризуемости молекул свободного растворителя (например воды). Поэтому можно ожидать, что эффективная диэлектрическая постоянная кулоновского взаимодействия (мультипольного и, следовательно, с уменьшенной протяженностью) между соседними парами пептидных единиц, находящихся внутри (сольватированной) полипептидной цепи, будет ближе к диэлектрической постоянной самой цепи, а не растворителя. Брант и др. [2, 15] приняли значение $\varepsilon = 3{,}5$. Отсутствие заметной зависимости экспериментального значения характеристического отношения [18] от растворителя и от длины группы R показывает, что растворитель не приводит к диэлектрической экранировке кулоновского взаимодействия. Оказалось, однако, что рассчитанные размеры [2] полипептидных цепей не зависят от выбора значения диэлектрической постоянной, если оно лежит в интервале от 2 до 10 (но это

не так, если диэлектрическая постоянная лежит вне этого интервала). Таким образом, эксперименты не могут подтвердить точность выбранного значения $\varepsilon = 3{,}5$. По той же причине выбор точного значения ε оказывается несущественным.

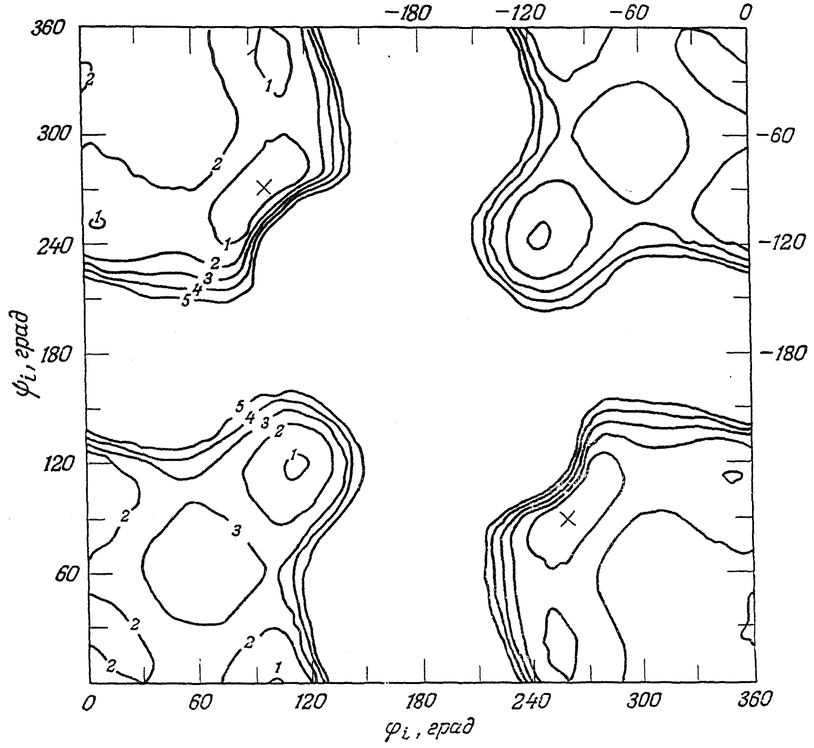
Остаток глицина

На фиг. 64 и 65 представлены карты конформационной энергии остатка глицина (R = H), рассчитанные по формулам (7.2) и (7.3) [15]. Контуры энергии проведены через интервалы 1 *ккал/моль* начиная с абсолютного минимума, помеченного крестиком. Контуры выше 5 *ккал/моль* не показаны. Значения тормозящих барьеров E^0_φ и E^0_ψ приняты равными 1,5 и 1,0 *ккал/моль* соответственно [2, 15]. Фиг. 64 рассчитана в пренебрежении кулоновской энергией взаимодействия, т. е. при $E_C = 0$. Фиг. 65 получена путем добавления к энергетиче-



Фиг. 64. Контурная карта конформационной энергии [15] остатка глицина, рассчитанной по формуле (7.2) при $E_C = 0$.

Контуры проведены через интервалы 1 *ккал/моль* по отношению к наиболее глубокому минимуму, отмеченному крестиком (×), контуры выше 5 *ккал/моль* опущены.



Фиг. 65. Карта конформационной энергии [15] остатка глицина, рассчитанной по формуле (7.2) при E_C, определенной исходя из точечных монопольных зарядов (см. текст; $\varepsilon = 3,5$).

Контуры проведены через интервалы 1 *ккал/моль*, как на фиг. 64.

ской поверхности фиг. 64 кулоновской энергии E_C взаимодействия между приведенными выше четверками точечных зарядов для каждой из двух соседних амидных групп. Вследствие отсутствия в остатке глицина асимметрического центра энергии и статистические веса для углов φ, ψ и $-\varphi$, $-\psi$ оказываются одинаковыми. Поэтому диаграмма симметрична относительно отражения в центре при $\varphi = \psi = 180°$.

Некоторые свойства этой карты конформационной энергии легко объяснить. Как видно из фиг. 62 (при R = H) или из соответствующей модели, *цис*-конформация относительно любой из пары единичных связей означает весьма сильное перекрытие. Поэтому строго запрещены области вблизи двух прямых $\varphi = 180°$ и $\psi = 180°$, рассекающих диаграмму пополам по вертикали и по горизонтали соответственно. Плоская *транс*-конформация $\varphi = \psi = 0$ также невы-

годна, однако в значительно меньшей степени, вследствие отталкивания амидного водорода H_i (присоединенного к N_i) и O_i. Расстояние между этими атомами при $\varphi_i = \psi_i = 0$ составляет лишь 2,31 Å. Это отталкивание может быть уменьшено путем малого поворота вокруг любой из связей. Поэтому, как видно на фиг. 64, энергия убывает во всех направлениях от начала координат (т. е. от четырех углов диаграммы), исключая направление вблизи диагонали $\psi = -\varphi$. В последнем случае небольшие равные по величине и противоположные по знаку повороты на углы φ и ψ лишь незначительно меняют расстояние между рассматриваемыми атомами. Небольшие минимумы вблизи границ диаграммы напоминают о минимумах $tg^{\pm}$ и $g^{\pm}t$, рассмотренных в гл. 5. Они частично обусловлены потенциалами заторможенного вращения около единичной связи. В минимумы $g^{\pm}t$ вдоль оси абсцисс вносит вклад также отталкивание атома H_i, присоединенного к C_i^{α}, и O_{i-1}; это отталкивание максимально при $\varphi_i \approx \pm 60°$ и убывает для $|\varphi| > 60°$. Аналогично на минимумы $tg^{\pm}$ вдоль оси ординат влияет взаимодействие того же атома H_i и амидного атома водорода H_{i+1}. (Расстояния $O_{i-1} \ldots H_i$ и $H_i \ldots H_{i+1}$ уменьшаются соответственно до 2,40 Å при $\varphi_i = 60°$ и 2,08 Å при $\psi_i = -60°$; те же расстояния при $\varphi_i = \psi_i = 0$ приведены на фиг. 62.) *Цис*-перекрытия смещают минимумы в сторону значений φ и ψ, меньших чем $|120°|$.

При *одновременном* изменении φ и ψ до значений $> |60°|$ отталкивания всех пар атомов уменьшаются. Поэтому на фиг. 64 предпочтительными являются конформации, приближенно отвечающие g^+g^+ и g^-g^-. Состояние g^+g^- при 120, —120° (а также его зеркальное отражение при —120, 120°) оказывается невыгодным вследствие перекрытий, подобных перекрытиям в таком состоянии в других рассмотренных выше цепях. Однако из фиг. 64 видна тенденция к минимуму в этой области, причем вместо истинного минимума имеется седловина вблизи 95, —95°, от которой в обе стороны отходят впадины.

Энергетическая поверхность на карте φ, ψ зависит также, хотя и в меньшей степени, от нековалентного притяжения. Для каждой пары атомов это притяжение мало, однако оно обладает бо́льшим радиусом действия и поэтому в энергию каждой конформации вносит вклад большее число пар. По этой же причине суммарное значение лондоновской дисперсионной энергии меньше зависит от φ и ψ.

В показанной на фиг. 62 плоской *транс*-конформации дипольные моменты групп ориентированы преимущественно антипараллельно друг другу, причем каждый диполь приближенно перпендикулярен соединяющей их линии. В минимумах фиг. 64, которые, будучи повторены в последовательных остатках, приближенно соответствуют правой и левой α-спиралям (см. фиг. 63), диполи почти параллельны и несколько наклонены к соединяющей их линии. При этом дипольная энергия положительна (т. е. диполи отталкиваются). Вдоль диагонали $\varphi + \psi = 0$ диполи преимущественно антипараллельны,

а расстояние между ними убывает с ростом $|\varphi| = |\psi|$ от 0 до 180°. В окрестности этой диагонали энергия кулоновского взаимодействия отрицательна.

На фиг. 65 приведена карта конформационной энергии [15], полученная путем добавления к энергетической поверхности фиг. 64 кулоновской энергии E_C взаимодействия парциальных зарядов, описывающих электрическую асимметрию. Величины зарядов приведены на стр. 273. Вследствие отрицательной кулоновской энергии вдоль линии $\varphi + \psi = 0$ седловины, которые имеются на фиг. 64, заменяются здесь минимумами вблизи ± 100, $\mp 95°$, которые можно приближенно обозначить как g^+g^- и g^-g^+. Положительная электростатическая энергия в областях g^+g^+ и g^-g^- повышает энергию этих минимумов до значения, большего чем энергия новых минимумов на фиг. 65. Хотя энергия новых минимумов на фиг. 65 не намного ниже энергии минимумов g^+g^+ и g^-g^-, вес областей g^+g^- и g^-g^+ увеличивается за счет большей ширины низкоэнергетических впадин в этих областях. Согласно расчетам Бранта [1]) [см. формулы (7.4) и (7.5) ниже], квадранты +— и —+ на карте фиг. 65 при комнатных температурах определяют около 65% статистической суммы остатка, а квадранты ++ и —— определяют лишь 35%.

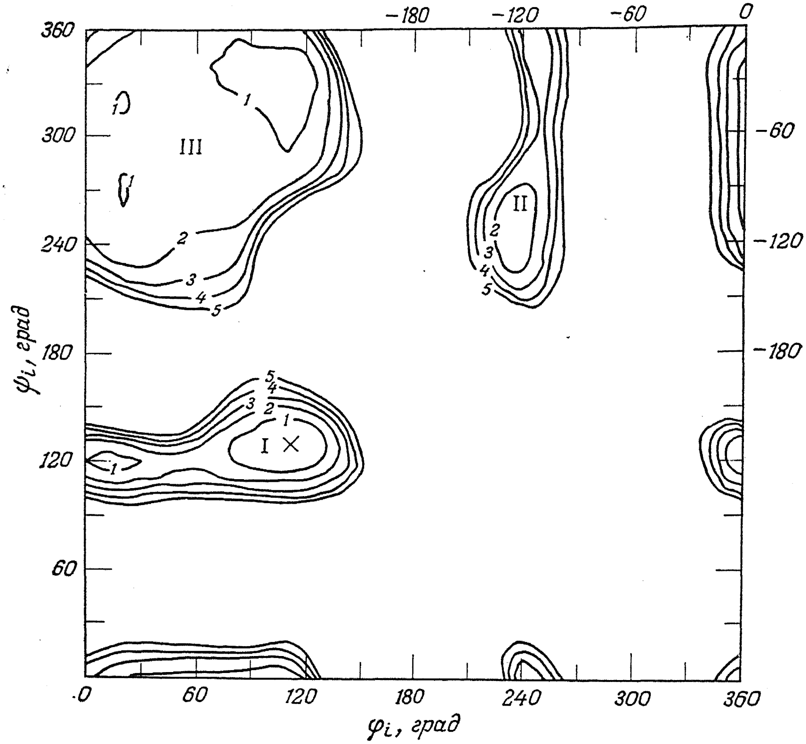
Применение описанного выше (см. стр. 273) приближения точечных диполей [2] для описания электрической асимметрии амидных групп приводит к аналогичному, хотя и более резко выраженному, изменению энергетических контуров [15]: энергия минимумов g^+g^+ и g^-g^- становится на 3 *ккал/моль* больше энергии появляющихся минимумов g^+g^- и g^-g^+. Можно думать, что приближение парциальных зарядов дает более надежные оценки кулоновского взаимодействия амидных групп.

Остаток L-аланина

На фиг. 66 и 67 приведены диаграммы для остатка L-аланина, рассчитанные аналогичным образом [15]. Первая из них получена по формуле (7.2) при $E_C = 0$; вторая содержит также кулоновскую энергию, рассчитанную в приближении парциальных зарядов. Метильная группа R рассматривалась как сферически симметричная группа с ван-дер-ваальсовым радиусом 1,95 Å (см. выше). Полученные результаты, по-видимому, справедливы и для других остатков с боковой цепью R типа $-CH_2-R'$. Наличие группы R делает неэквивалентными вращения разного знака, поэтому диаграмма не симметрична. Вследствие отталкивания $(CO)_{i-1}$ и R_i (см. фиг. 62) положительное вращение φ_i около связи N — C^α более выгодно, чем отрицательное. Как видно из сравнения фиг. 66 и 64, это приводит к сильному росту энергии вблизи $\varphi = -60°$. Для небольших поворотов ψ_i около связи C^α — C вследствие взаимодействия

---

[1]) Брант, частное сообщение.

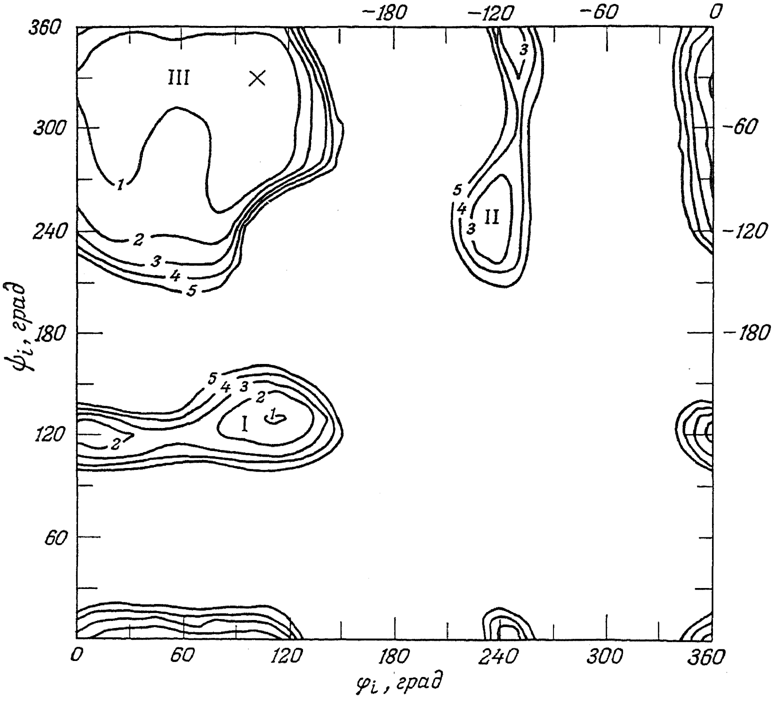


Фиг. 66. Карта конформационной энергии [15] остатка L-аланина, рассчитанной по формуле (7.2) при $E_C = 0$.

Главные минимумы обозначены I, II, III; наиболее глубокий минимум отмечен крестиком (×). Контуры энергии проведены относительно этого минимума, как указано в подписи к фиг. 64.

$(NH)_{i+1}$ с R_i (фиг. 62) отрицательный знак поворота более выгоден, чем положительный; это взаимодействие делает практически недоступной область вблизи $\psi = 60°$. Для бо́льших значений $|\psi_i|$ отталкивание $(NH)_{i+1}$ уменьшается и преимущество отрицательных вращений убывает. Рассчитанная энергия оказывается даже несколько ниже при $\varphi_i = 0°$, $\psi_i = 120°$, чем при $\varphi_i = 0°$, $\psi_i = -120°$, так как при $\psi_i = 120°$ группа $(NH)_{i+1}$ находится на таком расстоянии от R_i, что лондоновское взаимодействие понижает энергию. В остальном сформулированные выше правила относятся и к остатку аланина.

Квадрант —+ почти полностью исключается вследствие одновременного взаимодействия R_i с $(CO)_{i-1}$ и с $(NH)_{i+1}$. С другой стороны, в квадранте +— эти группы достаточно удалены друг от друга, и поэтому наличие группы R относительно слабо влияет на энергию. Форма контуров для самых низких энергий меняется по сравнению с формой контуров для остатка глицина в этом квадранте, однако



Фиг. 67. Карта конформационной энергии [15] остатка L-аланина, рассчитанной по формуле (7.2) при E_C, определенной исходя из точечных монопольных зарядов (см. текст; $\varepsilon = 3{,}5$, как и в предшествующих расчетах).

Наиболее глубокий минимум (×) лежит в области III (ср. фиг. 66).

контуры (3 и 4 *ккал/моль*), ограничивающие доступную область, обозначенную III на фиг. 66, воспроизводят соответствующую область для остатка глицина на фиг. 64.

Менее резко отличаются друг от друга одновременные вращения одного знака. Квадрант — — включает конформации, в которых $(CO)_{i-1}$ близко к R_i; в квадранте + + группа $(NH)_{i+1}$ сближается с R_i. Вследствие больших размеров O по сравнению с H в первом случае отталкивание больше. Поэтому энергия в минимуме I на фиг. 66 меньше, чем в минимуме II. Конформации правой и левой α-спиралей лежат вблизи соответствующих минимумов (см. фиг. 63). Таким образом, элементарные соображения об асимметрии вращений относительно пары связей, примыкающих к атому α-углерода в аминокислотном остатке, имеющем L-конфигурацию, объясняют предпочтительность правой α-спирали, обычно проявляющуюся для L-полипептидов.

Диффузная область III на фиг. 66 представляет собой область, где благодаря изменению обоих углов в выгодном направлении ослабляются взаимодействия, отвечающие состоянию tt и рассмотренные для остатка глицина. Эта область ограничена отталкиваниями в состоянии g^+g^-. Тем не менее доступная область III намного превышает область I, что проявляется уже на стерической карте фиг. 63. Энергии в минимумах I и III слегка отличаются; при $E_C = 0$ минимум I ниже, чем III. Это отличие объясняется лондоновским дисперсионным взаимодействием между R_i и $(NH)_{i+1}$, которые находятся на выгодном расстоянии в конформации I.

Добавление энергии E_C, рассчитанной любым из двух методов, сдвигает минимум из области I в область III, как это видно на фиг. 67. Область III включает β-конформации, при регулярном повторении которых в последовательности множества единиц получается слоистая структура из сшитых водородными связями параллельных цепей (см. стр. 271). Как и для остатка глицина, рассчитанная разность энергий [15] между областями I и III больше, когда E_C оценивается в приближении точечных диполей; однако, как указывалось выше, это приближение, по-видимому, завышает кулоновские взаимодействия. Большая площадь области III на фиг. 67 дает ей существенное преимущество над областью I; при этом размеры области III играют бóльшую роль, чем малая разность энергий. Статистическая сумма остатка при 25° C содержит следующие вклады от областей: I—5,6%, II—1,0%, III—93,4% [1]).

Карты конформационных энергий для остатков глицина и аланина, подтверждающие основные черты фиг. 65 и 67, получили также Скотт и Шерага [16]. Расчет проводился аналогичным способом, но с применением меньших тормозящих потенциальных барьеров E_φ^0 и E_ψ^0. Первый из них был сдвинут по фазе на 60° по сравнению с представленным формулой (7.2), т. е. минимумы соответствовали значениям φ, равным ±60 и 180°. Различия между рассчитанными таким способом и представленными здесь картами энергий незначительны.

Диаграммы для остатка D-аланина получаются путем отражения в центре диаграмм фиг. 66 и 67, что эквивалентно изменению знака вращения углов. Можно полагать, что фиг. 66 и 67 характеризуют также другие α-аминокислотные остатки, в которых R — более длинная неразветвленная боковая цепь типа $—CH_2 — R'$. Для больших боковых цепей необходимо учитывать дополнительные взаимодействия [8].

Все расчеты такого рода основаны на эмпирическом подходе и дают приближенные численные значения, поэтому при их использовании необходима осторожность. Реальными можно считать лишь те общие свойства, которые сохраняются при вариации параметров

[1]) Брант, частное сообщение.

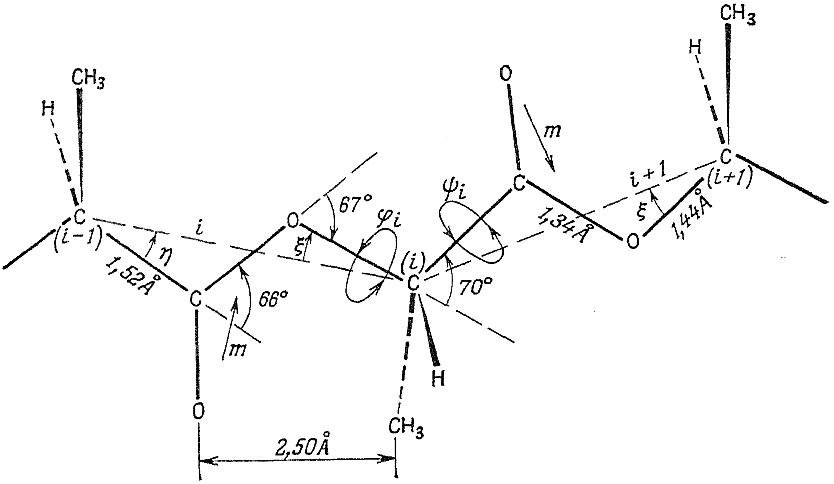
в разумных интервалах и при применении альтернативных способов расчета. Особенно важны стерические перекрытия. Карты фиг. 66 и 67 подобны стерической карте фиг. 63, и большая часть выводов, следующих из детального анализа, может быть получена из более простой диаграммы Рамачандрана. Так, например, она явно указывает на преимущество правой α-спирали (фиг. 63). Однако более сложные расчеты дают необходимое для наших целей уточнение; критический анализ моделей показывает, что градации энергии внутри «допустимых» областей на фиг. 66 и 67 вполне реальны. Важный эффект дипольных взаимодействий вообще не учитывается в стерической карте. Эти взаимодействия, как впервые отметили Эрридж и Кеннон [19], влияют на стабильность спиральных форм полиамидов; они сказываются также на конфигурационной статистике неупорядоченного полипептидного клубка [2].

Остаток молочной кислоты

Цепь поли-L-молочной кислоты

$$[-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-]_x$$

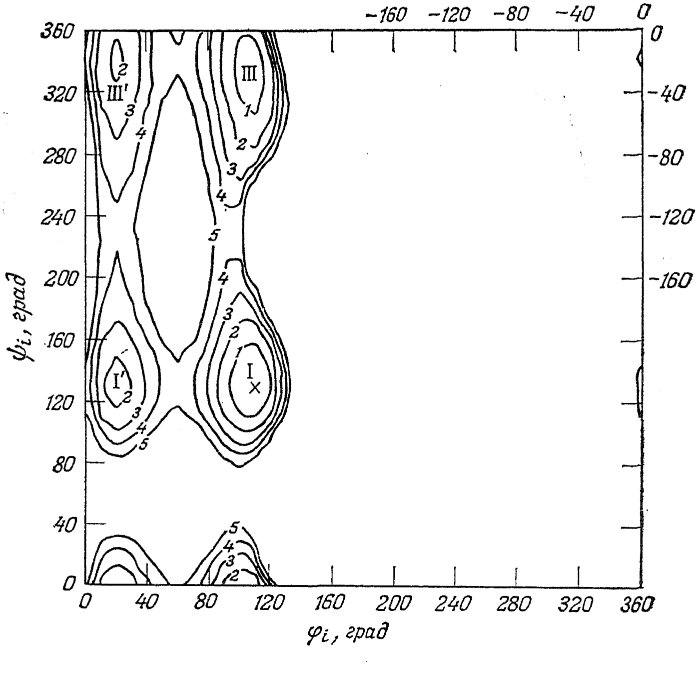
интересна как аналог поли-L-аланина. На фиг. 68 представлена эта цепь в вытянутой конформации. Как указывалось в гл. 5, § 12,



Фиг. 68. Цепь поли-L-молочной кислоты в вытянутой плоской конформации. Стрелки m обозначают дипольные моменты эфирных групп (1,8 D). Пунктиром показаны виртуальные связи длиной $l_u = 3{,}70$ Å, охватывающие i-ю и $i+1$-ю единицы. Геометрические данные, приведенные на диаграмме, дают $\eta = 18{,}9°$ и $\xi = 19{,}9°$.

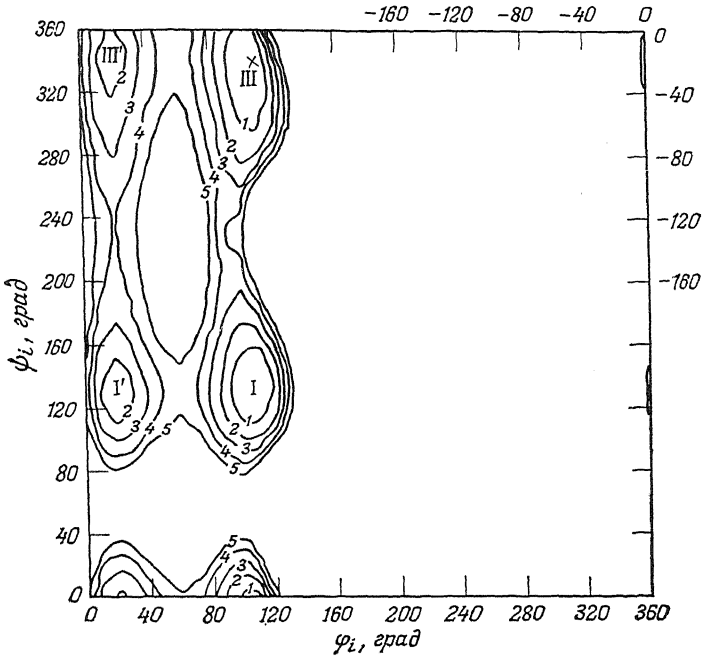
эфирная группа, подобно амидной группе, имеет плоскую *транс*-форму. Геометрические данные для нее приведены на фиг. 68. Длины двух связей, показанных на фиг. 68 и используемых в последующих расчетах, незначительно (на 0,01 Å) отличаются от указанных на фиг. 38, *б*. Основные структурные отличия от пептидной единицы (ср. фиг. 62) состоят в том, что валентный угол у кислорода на 10° меньше (θ больше), чем $\angle CNC^{\alpha}$ (см. табл. 14), и в том, что амидный атом водорода, имеющийся в аминокислотном остатке, отсутствует. Виртуальная связь на 0,10 Å короче, чем в пептидной единице, углы ξ и η также несколько отличаются (ср. структурные данные в подписи к фиг. 68 и в табл. 14).

Диаграмма контуров энергии, рассчитанная по формулам (7.2) и (7.3) при $E_C = 0$ и $E_{\varphi}^0 = E_{\psi}^0 = 1$ *ккал/моль*, приведена на фиг. 69. Нековалентные взаимодействия рассчитаны при тех же параметрах, которые использовались в рассмотренных выше расчетах для пептидных остатков. Благодаря отсутствию амидного водорода энергия



Фиг. 69. Карта конформационной энергии [20] остатка L-молочной кислоты, рассчитанной по формуле (7.2) при $E_C = 0$.

Как и на фиг. 64—67, контуры энергии проведены через интервалы 1 *ккал/моль* относительно наиболее глубокого минимума I, помеченного крестиком (×).



Фиг. 70. Карта конформационной энергии [20] остатка L-молочной кислоты, рассчитанной по формуле (7.2) при E_C, определенной исходя из монопольных зарядов (см. текст).

сравнительно нечувствительна к значению ψ, за исключением $\psi_i \approx \approx 60°$, когда O_{i+1} на фиг. 68 находится в *цис*-положении относительно $(CH_3)_i$. По этой причине энергия в области $\psi = 40$—$80°$ весьма велика. Отсутствие амидного водорода исключает отталкивание, которое в основном определяет рост энергии остатков аланина и глицина (см. фиг. 64) в плоских *транс*-формах.

Как видно из фиг. 69, энергия обнаруживает гораздо большую зависимость от φ. Это связано главным образом с меньшей величиной валентного угла у атома кислорода остатка молочной кислоты по сравнению с соответствующим углом в пептидной единице. Анализ структурных основ столь сильной зависимости от φ показывает, что имеется сильное стерическое перекрытие группы $(CO)_{i-1}$ с $(CH_3)_i$ для малых отрицательных φ_i и с $(CO)_i$ для больших отрицательных φ_i. Благодаря этим отталкиваниям в обоих квадрантах в правой части фиг. 69 энергия больше 5 *ккал/моль*. Даже в левой части диаграммы отталкивание этих групп смещает минимумы, которые должны были бы находиться при $\varphi_i = 0$ и $120°$, к значениям примерно 20 и 110° соответственно. Отталкивание $(CO)_{i-1}$ и H_i при-

водит к образованию гребня между этими минимумами, проходящего во всем интервале ψ_i. Это объясняет наличие четырех минимумов, обозначенных III′, III, I′ и I на фиг. 69. Энергии минимумов III′ и I′ примерно на 1 *ккал/моль* выше, чем энергии минимумов III и I соответственно. Энергия минимума I (приближенно g^+g^+) несколько ниже, чем III (приближенно g^+t), что аналогично результатам, полученным для остатков глицина и аланина при $E_C = 0$.

Дипольный момент эфирной группы равен 1,8D, что примерно вдвое меньше момента амидной группы; его направление также несколько отличается. Он ориентирован не параллельно связи C = O, как в амидах, а под углом около 20° к ней (см. гл. 5, стр. 201). Из моментов связей получается следующее представление электрической асимметрии: $\pm 0,35e$ на карбонильных углероде и кислороде и $\pm 0,109e$ на α-углероде и кислороде главной цепи. Это распределение парциальных зарядов дает дипольный момент 1,8D, составляющий угол 21° со связью C = O. Электростатическая энергия, рассчитанная с использованием эффективной диэлектрической постоянной $\varepsilon = 3,0$, оказывается в этом случае гораздо меньше, чем для полипептидов. Конформационная энергия с учетом определенной таким образом E_C представлена на фиг. 70 [20]. Вклад кулоновской энергии понижает минимум III, так что он становится ниже I, однако разность составляет всего около 100 *кал/моль*. Обе области оказываются конкурентными. Два минимума I′ и III′ вблизи $\varphi = 20°$ лежат выше примерно на 1 *ккал/моль*.

Карта конформационной энергии для остатка L-молочной кислоты отличается от карты для L-аланина гораздо сильнее, чем можно было бы ожидать, исходя из подобия их структур. Причины этих отличий ясны из проведенного детального анализа химических и геометрических различий. Сравнение остатков аланина и молочной кислоты подчеркивает важность достаточно надежных и точных исходных структурных данных

Остаток пролина

Наличие *двух* метиленовых заместителей, присоединенных к азоту этого остатка (см. химическую формулу на стр. 265), устраняет основы для преимущества *транс*-конфигурации [1]) амидной связи по сравнению с *цис*-конфигурацией; эти конфигурации определяются по положению связей главной цепи. Конфигурация амидной связи, несомненно, плоская; однако необходимо исследовать, какая из двух плоских форм преобладает. Анализ моделей показывает, что если остаток пролина находится среди других остатков полипептидной

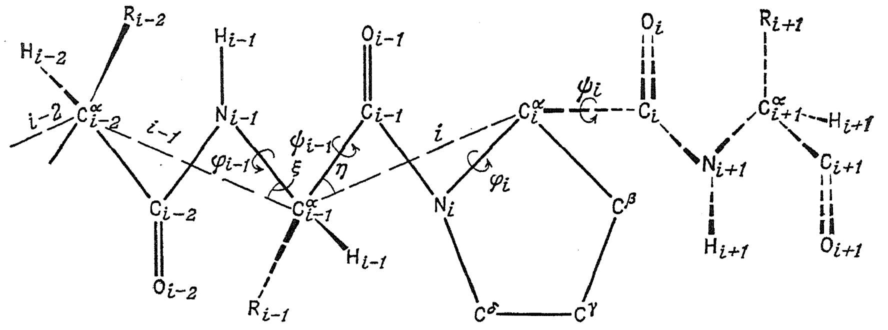
[1]) Для удобства последующего обсуждения мы будем называть *цис-* и *транс*-изомерные формы пептидной связи не конформациями, а конфигурациями. Это позволит отличать их от конформаций соседних единичных связей главной цепи.

цепи, то *цис*-конфигурация приводит к значительно большей стерической перегруженности, чем *транс*-конфигурация. Поэтому можно ожидать, что доминирующей является *транс*-форма. Это частично подтверждается в случае гомополимера поли-L-пролина [21, 22]; в наиболее часто встречающейся кристаллической форме поли-L-пролин II цепь находится в *транс*-конфигурации [23, 24]. Однако известна и другая кристаллическая форма, называемая поли-L-пролин I [21, 22], рентгенограммы которой интерпретированы на основе *цис*-конфигурации [25]. Обе формы обнаружены также в растворе [21, 22]. Их легко идентифицировать вследствие больших различий в оптической активности. Поли-L-пролин II является стабильной формой в хороших растворителях, таких, как уксусная кислота, муравьиная кислота и вода; пиридин и смесь уксусной кислоты с избытком *н*-пропанола или *н*-бутанола благоприятствуют структуре поли-L-пролина I. Обе формы переходят друг в друга [26] при изменении состава растворителя. Скорость перехода можно изучать поляриметрическим методом. Дальнейшее обсуждение этих форм гомополимера мы отложим и будем рассматривать пока конформацию изолированного *транс*-остатка пролина в сополимере, когда пространственные ограничения, вносимые соседними остатками пролина, отсутствуют.

Можно ожидать, что остаток L-пролина, окруженный остатками —NH — CHR — CO, должен иметь в основном *транс*-форму. Появление *цис*-конфигурации амидной связи менее вероятно, так как она сближает соседние остатки и ограничивает их конформации. Однако *цис*-форма полностью не исключается; в некоторых растворителях остатки пролина в желатине имеют в основном *цис*-форму [27]. При дальнейшем анализе роли изолированного остатка пролина в полипептидной цепи рассматривается лишь *транс*-форма, которая, несомненно, является преобладающей конфигурацией.

«Изолированный» остаток L-пролина в цепи представлен на фиг. 71. Пирролидиновое кольцо ограничивает угол вращения φ около связи N — C^α в остатке пролина (остаток с индексом i на фиг. 71). Согласно рентгенографическим данным Леунга и Марша [28], для L-лейцил-L-пролилглицина в кристалле $\varphi = 122°$. Меньшее значение $\varphi = 102°$ получил Сасисекаран [24] из рентгенограмм для кристаллической *транс*-формы гомополимера поли-L-пролина II. По-видимому, для остатка пролина, изолированного от других таких же остатков, как на фиг. 71, первый результат дает более точное значение φ. Во всяком случае, вследствие ограничения φ цепь становится неплоской, как это показано на фигуре.

Зависимость от угла ψ конформационной энергии остатка *транс*-L-пролина, изолированного от других остатков пролина, была рассчитана Шиммелем [29] по формулам (7.2) и (7.3). Для параметров нековалентного взаимодействия принимались те же значения, что и для других рассмотренных выше остатков. Длины связей и валент-



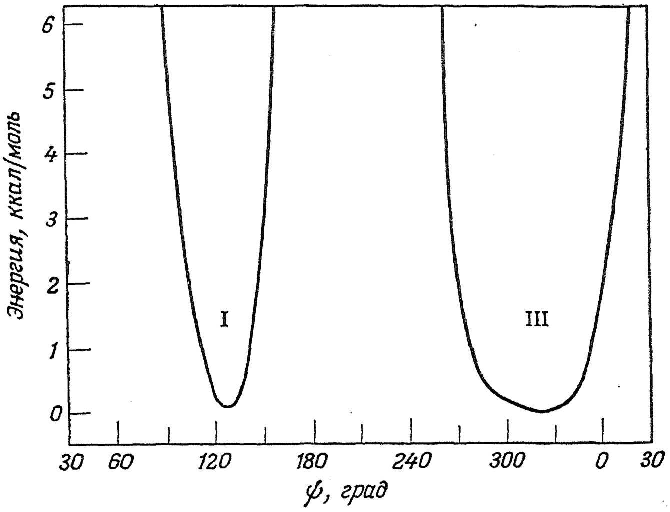
Ф и г. 71. Схема части L-полипептидной цепи, содержащей изолированный остаток *транс*-L-пролина.

Тонким пунктиром показаны i — 1-я и i-я виртуальные связи. Углы вращения φ и ψ, как и на предшествующих диаграммах, характеризуют повороты вокруг связей N — C^{α} и C^{α} — C. Угол вращения $\varphi_i \approx 120°$, обусловленный пирролидиновым кольцом, выводит часть цепи справа от C_i^{α} из плоскости, в которой лежат предшествующие остатки с $\varphi = \psi = 0$.

ные углы для остатка пролина взяты из работы Леунга и Марша [28], угол φ полагался равным 122°. Расчеты и следующие из них выводы применимы также для производных L-пролина, например для окси-L-пролина. Кулоновское взаимодействие амидных групп не учитывалось.

Результаты этих расчетов [29] приведены на фиг. 72. Кривая состоит из двух потенциальных ям, соответствующих минимумам I и III на фиг. 66 и 67. Действительно, фиг. 72 близко соответствует сечению при $\varphi = 122°$ поверхностей, приведенных на фиг. 66 и 67. Энергии, рассчитанные для минимумов I и III, одинаковы, но минимум III гораздо шире, чем I. Дипольный момент амидной группы остатка пролина неизвестен, но, по-видимому, он меньше, чем для других остатков. Кулоновское взаимодействие может несколько понизить минимум III относительно I, но не более чем на 1 *ккал/моль*. Это изменение лежит в вероятных пределах точности расчета, показывающего, что минимум III оказывается преимущественным как вследствие большей ширины, так и, возможно, благодаря меньшей энергии. Таким образом, изолированный остаток пролина можно считать подобным остатку аланина с φ, близким к 120°.

Однако влияние остатка L-пролина на конфигурацию полипептидной цепи, в которую он входит, этим не ограничивается [29]. δ-Метиленовая группа пирролидинового кольца вносит стерическое отталкивание, влияющее на вращение ψ_{i-1} в остатке, *предшествующем* остатку пролина (остаток i на фиг. 71) Перекрытие группы δ-$(CH_2)_i$ с $(NH)_{i-1}$ повышает энергию при больших $|\psi_{i-1}|$. Если R_{i-1} представляет собой CH_3 или бóльшую группу, то ее перекрытие с δ-$(CH_2)_i$ вместе с другими взаимодействиями, общими для всех



Фиг. 72. Конформационная энергия, рассчитанная [29] для изолированного остатка *транс*-L-пролина с $\varphi_i = 122°$.

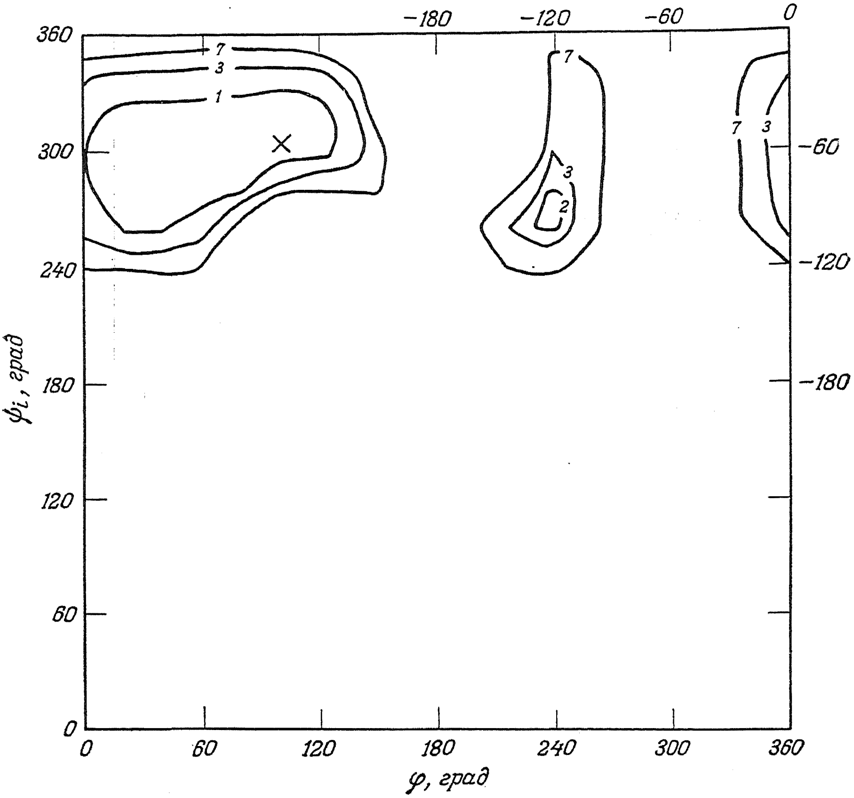
Минимумы I и III соответствуют областям, обозначенным так же на фиг. 66 и 67.

α-амино-кислотных остатков, запрещает всю область $0 < \psi_{i-1} < 180°$ [1]). Таким образом, для предшествующего пролину остатка, в котором заместитель R значительно больше, чем водород, область I исключена. Если предшествующий остаток представляет собой глицин, то влияние пролина незначительно [29].

На фиг. 73 приведена рассчитанная конформационная энергия [29] остатка L-аланина (или другого подобного остатка), предшествующего L-пролину. Видно, что контуры энергии подобны контурам в верхней части фиг. 66 и 67; в области $0° < \psi < 240°$ энергии выше на 7 *ккал/моль* вследствие взаимодействий с участием группы δ-CH_2 пирролидинового кольца. Это заметное влияние остатка пролина на предшествующий остаток представляет собой исключение из сформулированного на стр. 268 правила, согласно которому конформационная энергия *i*-го остатка цепи определяется лишь строением этого остатка и не зависит от его соседей. Остаток пролина не ограничивает свободу последующего остатка; его действие распространяется лишь на предыдущий остаток [29]. Отметим также, что присутствие изолированного остатка *транс*-пролина не приводит к нарушению правила о независимости вращения в данном остатке от вращения в соседних остатках.

---

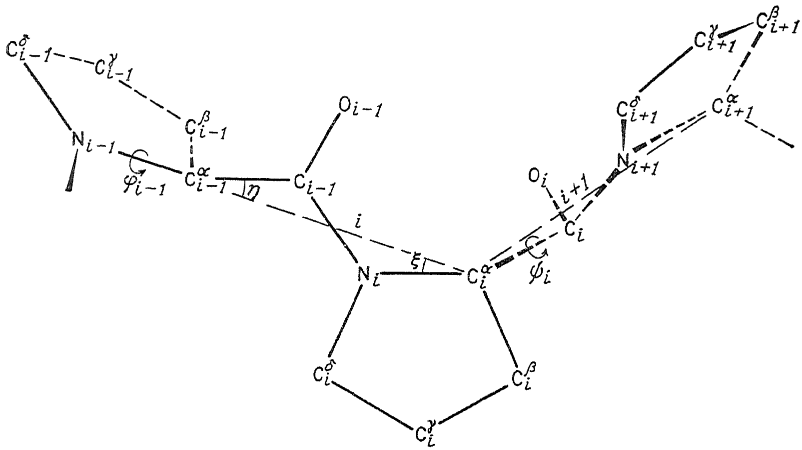
[1]) Аналогичное влияние на предыдущий остаток следует из расчетов Марка и Гудмена [30] для поли-N-метил-L-аланина.



Фиг. 73. Конформационная энергия, рассчитанная [29] для остатка L-аланина, предшествующего в полипептидной цепи остатку *транс*-L-пролина.

Влияние остатка L-пролина проявляется в первую очередь в том, что для предшествующего остатка (если он не глицин) исключается область I, включающая правую α-спираль. Поэтому пролин не может находиться *внутри* α-спирали, кроме того случая, когда он связан с глицином [29]. Однако он может располагаться в начале α-спирального участка, поскольку он не накладывает ограничений на конформации последующих остатков.

Влияние остатка пролина на предыдущий остаток существенно также для последовательности остатков *транс*-пролина. Такая последовательность представлена на фиг. 74. В этом случае, как и выше, для всех остатков, кроме последнего, конформация I запрещена. Рассчитанная зависимость конформационной энергии остатка в цепи поли-L-пролина от угла ψ хорошо воспроизводит кривую III на фиг. 72; минимум I исчезает. Согласно этим расчетам, проведен-



Фиг. 74. Цепь поли-L-пролина со всеми амидными группами в *транс*-конфигурации.

ным Шиммелем [31] для спирали поли-L-пролина II при $\varphi = 102°$ [24], минимум лежит при $\psi = 304°$ [1]). В области $290° < \psi < 340°$, которую можно сравнить с аналогичной областью $280° < \psi < 350°$ для кривой III на фиг. 72, энергия превышает минимальную не более чем на 1 *ккал/моль*. По рентгенографическим данным для кристаллического поли-L-пролина II $\psi = 327°$ [24], что отвечает области, в которой вычисленная энергия низка.

Для *цис*-остатков поли-L-пролина I стерические ограничения больше, чем для *транс*-остатков поли-L-пролина II. Лишь одна конформация поли-L-пролина I не приводит к дополнительному стерическому отталкиванию [31][2]); она лежит вблизи $\psi = -15°$, причем допустимая область углов около этого значения значительно меньше, чем в случае поли-L-пролина II. Существование этой конформации в данном остатке *цис*-цепи зависит от ее осуществления в соседних остатках с обеих сторон. Таким образом, остаток *цис*-пролина в цепи поли-L-пролина I представляет собой исключение из правила, сформулированного выше для других остатков: взаимодействия в нем зависят от конформаций соседних остатков [31][2]).

[1]) Ликуори и др. [32, 33] рассчитали конформационную энергию цепи *транс*-поли-L-пролина, в которой углы ψ во всех остатках меняются одинаковым образом, т. е. их расчеты дают энергию остатка в спиралях с различными значениями ψ. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными Шиммеля и Флори [31] для индивидуальных остатков.

[2]) Шиммель, неопубликованное сообщение.

Эти взаимодействия определяются значениями трех последовательных углов вращения ψ.

Цис-остатки в допустимой спиральной конформации с $\psi \approx -15^\circ$ плотно упакованы. Появление формы I в определенных условиях означает, что между близко расположенными группами действуют силы притяжения [31]. С этим выводом согласуется преимущественное образование формы I в плохих растворителях, когда многочисленные внутрицепные контакты в форме I заменяют менее выгодные взаимодействия полимер — растворитель.

Анализ моделей цепи поли-L-пролина показывает, что для реализации выгодной энергии в данном *цис*-остатке необходимо, чтобы несколько его соседей также имели *цис*-конфигурацию. Следовательно, *цис*-остатки преимущественно не распределяются случайным образом в *транс*-цепи, а образуют непрерывные последовательности. Кроме того, изолированный *цис*-остаток ограничивает свободу вращения примыкающих *транс*-остатков. Все это, по-видимому, обусловливает заметную кооперативность перехода I $\rightleftarrows$ II [31] [1]), происходящего в узком интервале изменения состава растворителя [21, 34, 35].

§ 3. СТАТИСТИКА КЛУБКООБРАЗНЫХ ЦЕПЕЙ ГОМОПОЛИМЕРОВ

Статистическая сумма

Статистическая сумма для остатка, формально определяемая как

$$z = \int \int \exp\left[-\frac{E(\varphi, \psi)}{RT}\right] d\varphi\, d\psi, \tag{7.4}$$

может быть приближенно представлена суммой больцмановских множителей, взятых через равные интервалы φ и ψ:

$$z \approx \sum_{\varphi} \sum_{\psi} \exp\left[-\frac{E(\varphi, \psi)}{RT}\right]. \tag{7.5}$$

Энергии $E(\varphi, \psi)$ представляют собой рассчитанные конформационные энергии, контуры которых приведены на фиг. 64—67, 69, 70, 72 и 73. Средняя энергия и конфигурационная энтропия остатка равны

$$\langle E \rangle = z^{-1} \sum_{\varphi} \sum_{\psi} E(\varphi, \psi) \exp\left[-\frac{E(\varphi, \psi)}{RT}\right], \tag{7.6}$$

$$S = R\left(\ln z + \frac{\partial \ln z}{\partial T}\right), \qquad S = R \ln z + \frac{\langle E \rangle}{T}. \tag{7.7}$$

[1]) Шиммель, неопубликованное сообщение.

Значение энтропии зависит, конечно, от выбора интервала значений φ и ψ, по которым ведется суммирование, т. е. энтропия определена с точностью до произвольной постоянной, и поэтому ее абсолютное значение не имеет смысла. При желании по формуле (7.6) можно определить также отдельные вклады в среднюю энергию $\langle E \rangle$ от различных членов выражения (7.2).

Усредненные матрицы перехода

Для расчета характеристического отношения сопоставим каждой виртуальной связи некоторую систему координат. Пусть ось X этой системы координат направлена по виртуальной связи, ось Y лежит в плоскости пептидной единицы, составляя острый угол с амидной связью C ┄ N этой единицы, а ось Z направлена так, чтобы образовалась правая ортогональная система координат. Системы координат x, y, z для различных связей главной цепи строятся в соответствии с ранее введенными условиями (см. гл. 1, § 8).

Пусть $\mathbf{R}$ (τ, ρ) — матрица, преобразующая вектор от одной декартовой системы координат к другой, причем первая (начальная) система координат переходит во вторую (конечную) путем поворота на угол τ вокруг начальной оси z и последующего поворота на угол ρ вокруг конечной оси x. Матрица $\mathbf{R}$ (τ, ρ) приведена в приложении Б [выражение (Б.4)]. Система $X_{i+1}Y_{i+1}Z_{i+1}$ может быть переведена в систему xyz для связи C^α — C i-го остатка путем поворотов $\tau = -\eta$ и $\rho = -\psi_i$ (см. фиг. 62). Следовательно, матрица перехода от первой системы ко второй, согласно (Б.4), равна

$$\mathbf{R}(-\eta, -\psi_i) = \begin{bmatrix} \cos\eta & -\sin\eta & 0 \\ \sin\eta\cos\psi_i & \cos\eta\cos\psi_i & -\sin\psi_i \\ \sin\eta\sin\psi_i & \cos\eta\sin\psi_i & \cos\psi_i \end{bmatrix}. \quad (7.8)$$

Переход от этой связи главной цепи к предшествующей включает вращения на углы θ^α и $\pi - \varphi_i$, и поэтому матрица перехода дается выражением

$$\mathbf{R}(\theta^\alpha, \pi-\varphi_i) = \begin{bmatrix} \cos\theta^\alpha & \sin\theta^\alpha & 0 \\ \sin\theta^\alpha\cos\varphi_i & -\cos\theta^\alpha\cos\varphi_i & \sin\varphi_i \\ \sin\theta^\alpha\sin\varphi_i & -\cos\theta^\alpha\sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix}. \quad (7.9)$$

Переход от предшествующей связи (т. е. связи N — C^α i-го остатка) к i-й виртуальной связи включает один поворот $\tau = \xi$, поэтому соответствующая матрица имеет вид

$$\mathbf{R}(\xi, 0) = \begin{bmatrix} \cos\xi & \sin\xi & 0 \\ -\sin\xi & \cos\xi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (7.10)$$

Матрица перехода $\mathbf{T}_i$ от системы координат $i+1$-виртуальной связи к системе координат i-й виртуальной связи представляется в виде произведения матриц

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{T}(\varphi_i, \psi_i) = \mathbf{R}(\xi, 0)\,\mathbf{R}(\theta^\alpha, \pi-\varphi_i)\,\mathbf{R}(-\eta, -\psi_i). \quad (7.11)$$

Поскольку вращения пар связей независимы, средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle r^2\rangle_0$ и средний квадрат радиуса инерции $\langle s^2\rangle_0$ можно вычислить по формулам (1.43) и (1.45) соответственно, в которых нужно заменить n на x и l на длину виртуальной связи l_u. Для очень длинных цепей $\langle r^2\rangle_0$ определяется предельным выражением (1.44); при этом $\langle s^2\rangle_0$ определяется по формуле (1.17). Для расчета этих величин необходимо среднее значение $\mathbf{T}_i$, которое определяется выражением

$$\langle \mathbf{T}_i\rangle = \mathbf{R}(\xi, 0)\,\langle \mathbf{R}(\theta^\alpha, \pi-\varphi_i)\,\mathbf{R}(-\eta, -\psi_i)\rangle. \quad (7.12)$$

Чтобы численно оценить $\langle \mathbf{T}\rangle$ [см. формулы (1.30) и (1.37)], нужно найти произведение матриц в угловых скобках в правой части (7.12) для равных интервалов φ и ψ. Каждое произведение умножается на больцмановский множитель $\exp[-E(\varphi, \psi)/RT]$ для конформационной энергии при данных φ и ψ. Результат суммирования всех членов делится на статистическую сумму z остатка, причем z вычисляется по формуле (7.5) путем суммирования по таким же интервалам. Умножение частного от деления на $\mathbf{R}(\xi, 0)$ дает $\langle \mathbf{T}\rangle$.

Матрицы, рассчитанные для рассмотренных выше остатков при выборе интервала 30° для φ и ψ и с применением карт конформационной энергии, приведенных на фиг. 65, 67 и 70, имеют следующий вид:

для остатка глицина [15]

$$\langle \mathbf{T}_{\mathrm{gly}}\rangle = \begin{bmatrix} 0{,}36 & -0{,}077 & 0 \\ -0{,}092 & -0{,}037 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}12 \end{bmatrix}, \quad (7.13)$$

для остатка L-аланина [15]

$$\langle \mathbf{T}_{\mathrm{L\text{-}ala}}\rangle = \begin{bmatrix} 0{,}51 & 0{,}20 & 0{,}59 \\ -0{,}046 & -0{,}61 & 0{,}21 \\ 0{,}65 & -0{,}23 & -0{,}30 \end{bmatrix}, \quad (7.14)$$

для остатка L-молочной кислоты [20]

$$\langle \mathbf{T}_{\mathrm{L\text{-}lactyl}}\rangle = \begin{bmatrix} 0{,}33 & 0{,}066 & 0{,}051 \\ -0{,}216 & 0{,}021 & 0{,}170 \\ 0{,}75 & -0{,}34 & 0{,}021 \end{bmatrix}. \quad (7.15)$$

Можно вычислить $\langle \mathbf{T}\rangle$ точнее, выбрав интервал меньше 30° и увеличив соответственно число состояний. Однако, как показали специальные расчеты [2], значение характеристического отношения мало

меняется при таком уменьшении интервала. Получаемое уточнение не выходит за пределы точности, определяемой расчетами конформационной энергии.

Для остатка *транс*-L-пролина в цепи поли-L-пролина матрица равна [31]

$$\langle \mathbf{T}_{\text{L-pro}} \rangle = \begin{bmatrix} 0{,}44 & 0{,}30 & 0{,}81 \\ -0{,}54 & -0{,}62 & 0{,}51 \\ 0{,}71 & -0{,}69 & -0{,}11 \end{bmatrix}. \qquad (7.16)$$

Она получена суммированием через интервалы 10° по кривой, рассчитанной для такого остатка и аналогичной кривой III на фиг. 71. Уменьшение интервала необходимо из-за ограниченных размеров потенциальной ямы для остатка пролина.

Средние матрицы перехода для D-остатков можно получить из соответствующих матриц для L-остатков путем изменения знаков φ и ψ в формулах (7.8) и (7.9). Легко видеть, что это сводится к умножению третьей строки и третьего столбца $\langle T_{\text{L}} \rangle$ на -1. Таким образом, например,

$$\langle \mathbf{T}_{\text{D-ala}} \rangle = \begin{bmatrix} 0{,}51 & 0{,}20 & -0{,}59 \\ -0{,}046 & -0{,}61 & -0{,}21 \\ -0{,}65 & -0{,}23 & -0{,}30 \end{bmatrix}. \qquad (7.17)$$

Этот результат следует также из того факта, что остатки противоположной симметрии должны описываться тождественным образом в системах координат, отличающихся только направлением оси z (см. стр. 243). Таким образом, одновременное изменение знака оси z начальной и конечной систем координат эквивалентно переходу к D-остатку.

Средние размеры клубков

Предельные значения характеристических отношений, рассчитанные по формуле (1.44) с помощью усредненных матриц, приведены в табл. 16. Значения в третьем столбце получены для матриц $\langle \mathbf{T} \rangle$ (которые здесь не приведены), отвечающих случаю $E_C = 0$ (см. фиг. 64, 66 и 69). Значения в четвертом столбце рассчитаны для матриц $\langle \mathbf{T} \rangle$, даваемых формулами (7.13) — (7.15), в которых учтен вклад кулоновского взаимодействия в $E(\varphi, \psi)$ (см. фиг. 65, 67 и 70). Отсутствие точных данных об электрической асимметрии остатка пролина не позволяет определить E_C (см. стр. 285), однако влияние E_C в этом случае не может быть существенным, так как вследствие структурных ограничений для φ и взаимодействий с другими остатками все состояния, кроме минимума III, оказываются исключенными. Для сравнения во втором столбце приведены значения, вычисленные для случая свободного вращения вокруг связей, примыкающих к атому α-углерода, при фиксированной плоской *транс*-конформации эфирных и амидных связей.

Таблица 16

Характеристические отношения

	$C_\infty = (\langle r^2\rangle_0/x\, l_u^2)_\infty$			
	свободное вращение	$E_C = 0$	с учетом E_C	эксперимент
Полиглицин [15]	1,93	1,79	2,16	
Поли-L-аланин [15]	1,93	2,97	9,27	9,00±0,5 *
Поли-L-молочная кислота [20]	1,92	1,24	2,13	2,1±0,3 [36]
Поли-L-пролин II [31]	1,86 **	116		

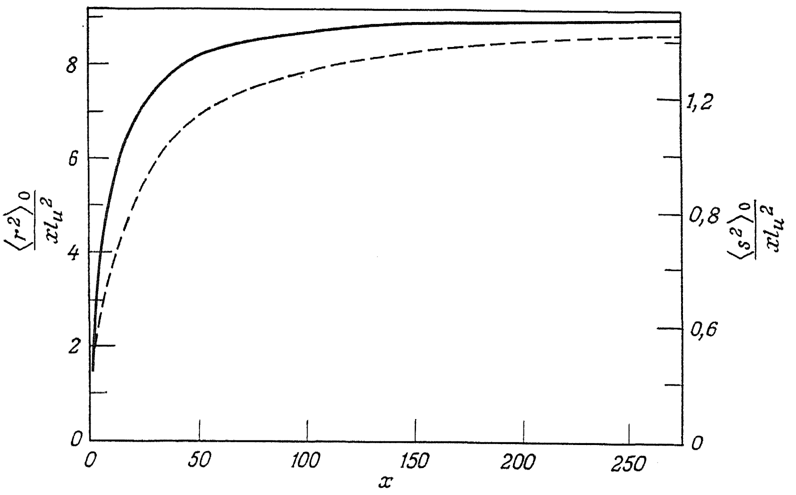
* Среднее значение [18] не для поли-L-аланина, а для его аналогов с заместителями $-CH_2-R'$ (см. текст).

** Значение, вычисленное при $\varphi = 102°$.

Для первых трех полимеров характеристические отношения, рассчитанные в пренебрежении кулоновской энергией E_C, малы. В двух случаях они даже меньше, чем при свободном вращении. Включение дипольных взаимодействий во всех случаях увеличивает C_∞, но в различной степени. Можно дать однозначное объяснение различий для цепей разной структуры, что мы и сделаем в дальнейшем. Здесь мы отметим, что расчеты для всех цепей проводились на общей основе, в частности использовались одни и те же параметры нековалентного взаимодействия.

На фиг. 75 приведена зависимость рассчитанного характеристического отношения и соответствующего отношения для радиуса инерции $\langle s^2\rangle_0/xl_u^2$ поли-L-аланина от степени полимеризации x. Из сравнения с фиг. 20 и 21 видно, что сходимость в этом случае более медленная, чем для полиметилена, несмотря на то что по оси абсцисс отложены разные величины: в одном случае это число связей, во втором — число виртуальных связей. Виртуальные связи соединяют не одну, а две единичные связи, способные к вращению, и уже это обстоятельство приводит к большему разнообразию конфигураций по сравнению с полиметиленом. Обусловленное этим увеличение гибкости в случае поли-L-аланина подавляется стерическими и кулоновскими взаимодействиями (см. ниже).

Для гомополимерных полипептидов имеется мало экспериментальных данных по характеристическому отношению. Значения C_∞ определены для полипептидов со следующими боковыми цепями R: $-CH_2COOCH_2C_6H_5$ [18], $-CH_2CH_2COOCH_2C_6H_5$ [37], $-CH_2CH_2COO^-$ [18] и $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$ [18]. В смысле стерических взаимодействий все они подобны $-CH_3$. Для всех четырех полипептидов, исследованных в различных растворителях, $C_\infty = 9,0 \pm 0,5$ (см. табл. 1) [18]. Вычисленное значение для поли-L-



Фиг. 75. Зависимости от x характеристического отношения (сплошная кривая; левая ось ординат) и отношения для радиуса инерции $\langle s^2 \rangle_0 / x l_u^2$ (пунктирная кривая; правая ось ординат), рассчитанные [2] для поли-L-аланина по формулам (1.43) и (1.45).

Верхняя граница фигуры соответствует асимптоте ($x = \infty$) для обеих кривых.

аланина, приведенное в последнем столбце табл. 16, находится в хорошем согласии с этими результатами. Отметим, однако, что рассчитанное значение крайне чувствительно к выбору ван-дер-ваальсова радиуса группы CH_3 [2, 15] (которая предполагается сферической, см. выше). Увеличение этого радиуса на 0,05 Å приводит к возрастанию характеристического отношения примерно на 10%.

Дополнительные экспериментальные данные относятся к дипольным моментам четырнадцати диастереоизомерных ди-, три- и тетрааланинов [38]. Они были успешно проанализированы [39] аналогичным образом, причем были использованы те же усредненные матрицы преобразования. Расчеты показали, что преобладающий вклад в дипольный момент молекулы дают заряды ^+H_3N — и — CO_2^- на концах цепи, поэтому дипольный момент характеризует средний квадрат вектора **r** расстояния между концами цепи, зависящий от стереохимической конфигурации олигомеров аланина [39].

Зависимость конфигурации полимера от E_C, иллюстрируемая табл. 16, наиболее резко проявляется в случае поли-L-аланина. Если пренебречь E_C, то области I и III на поверхности конформационной энергии (фиг. 66) оказываются конкурирующими. Это приводит к частому смешению сильно различающихся конформаций, отвечающих этим двум областям; ни одна из конформаций не сохраняется в сколько-нибудь длинной последовательности. При включении E_C (фиг. 67) преимущественной, несомненно, становится область III. поэтому

последовательные остатки стремятся находиться в подобных, хотя и не идентичных конформациях [1]). При этом все конформации III лежат в окрестности полностью вытянутой формы. Это обстоятельство объясняет сильное различие характеристических отношений, рассчитанных для поли-L-аланина с учетом и без учета E_C. Существенно, что в пренебрежении E_C никакая разумная комбинация параметров a_{kl} в выражении (7.3) не приводит к значению характеристического отношения, превышающему 4,5 [2], что значительно ниже экспериментального значения. Следовательно, для полипептидов, у которых боковые цепи R по стерическим взаимодействиям моделируются группой CH_3, большое характеристическое отношение обусловлено кулоновскими взаимодействиями, приводящими к предпочтительности области III по сравнению с I.

В случае полиглицина электростатические взаимодействия влияют на конформационную энергию аналогичным образом, однако не столь резко; области конформационной карты g^+g^- и g^-g^+ преобладают над областями g^+g^+ и g^-g^- в отношении примерно 2 к 1 (см. стр. 277). При замене одной пары областей другой характеристическое отношение возрастает лишь незначительно (табл. 16). Расчеты показали [15], что подавление состояний g^+g^+ и g^-g^- мало сказывается на характеристическом отношении. Важнейшее значение имеет тот факт, что имеются *два* одинаково доступных состояния, что связано, конечно, с симметрией глицина. Случайное появление в последовательных остатках преимущественных конформаций g^+g^- или g^-g^+ достаточно для того, чтобы значение характеристического отношения было близким к значению, отвечающему свободному вращению.

Полиглицин не растворяется в подходящей среде, поэтому характеристическое отношение для него экспериментально не определено. Данные для растворов сополимеров, содержащих глицин [40], которые рассматриваются в следующем параграфе, косвенно подтверждают низкое значение C_∞ для полиглицина. Дипольные моменты олигомеров глицина $^+H_3NCH_2CO(-NHCH_2CO-)_{x-1}NHCH_2CO_2^-$, определенные Уайманом [41] для значений $x+1$ от 2 до 7, также хорошо описываются [39] на основе матрицы $\langle T_{gly} \rangle$ (7.13).

Поверхности энергии E (φ, ψ), вычисленные для остатка L-молочной кислоты и приведенные на фиг. 69 и 70, имеют четыре минимума. Анализ показал [36], что дополнительные минимумы I′ и III′, энергии которых примерно на 1 *ккал/моль* выше, чем I и III, мало ска-

[1]) Даже если бы каждый остаток имел конформацию внутри области III, цепь в целом не обязательно описывалась бы на основе какой-либо простой геометрической формы, спиральной или плоской. Интервал допустимых в этой области углов вращения слишком велик, чтобы фиксировать цепь в единой пространственной конфигурации. На протяжении нескольких единиц структура подобна β-форме или близкой к ней конформации, однако случайные изменения в пределах области III устраняют всякие признаки порядка в длинных последовательностях.

зываются на средних размерах цепи. При исключении *как* I′, *так и* III′ рассчитанные значения C_∞ меняются пренебрежимо мало. В то же время эта величина необычайно чувствительна к разности энергий между минимумами I и III [36]. Поэтому, несмотря на малость кулоновского вклада, для этого полимера значение C_∞, рассчитанное с учетом E_C, значительно больше, чем при $E_C = 0$. Значение при $E_C = 0$ намного меньше значения, соответствующего свободному вращению вследствие частого появления энергетически выгодной в этом случае компактной конформации I. Включение E_C делает преимущественной конформацию III. Хорошее согласие вычисленного таким образом значения C_∞ с экспериментальным (см. табл. 16) является, по-видимому, случайным; неточность расчета энергии больше найденной разности энергий между минимумами I и III на фиг. 70, составляющей 100 *кал/моль*. То обстоятельство, что энергия минимума III, действительно, несколько ниже энергии минимума I, подтверждается температурным коэффициентом C_∞, имеющим отрицательный знак [36].

Необычно большое значение вычисленного характеристического отношения для *транс*-поли-L-пролина [31], приведенное в табл. 16, очевидно, обусловлено тем, что все остатки ограничены областью III, точнее той частью этой области, где φ имеет определенное значение, вероятно около 102°. (Напомним, что для цепи, построенной целиком из пролина, минимум I исключен.) Ширина области ψ, приближенно описываемая минимумом III на фиг. 71, допускает лишь небольшие изменения ψ при переходе от одного остатка к другому. Поэтому размеры коротких участков соответствуют размерам жесткой спирали Коуэна — Мак-Гэвина [23], (т. е. поли-L-пролину II, см. фиг. 63). Так, величина $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$, рассчитанная для последовательности 16 остатков, составляет 98% значения для жесткой спирали; для 128 остатков она равна 80% этого значения [31]. В качественном согласии с этими расчетами Стейнберг и др. [26] на основе измерения вязкости разбавленного раствора поли-L-пролина II, содержащего 50 остатков, пришли к выводу, что его длина соответствует спирали Коуэна — Мак-Гэвина. Цепи значительно большей длины ведут себя как клубки, однако данные, позволяющие определить предельное значение характеристического отношения, отсутствуют. Расчеты показывают, что $\langle r^2 \rangle_0 / x l_u^2$ сходится для более чем 1000 единиц; для таких цепей отношение достигает около 90% предельного значения [31]. Конфигурационные характеристики цепи *транс*-поли-L-пролина хорошо описываются моделью Порода — Кратки (см. приложение Ж).

Полипептиды и их аналоги включают примеры, охватывающие широкую область конфигурационных характеристик. Некоторые из них имеют размеры и, следовательно, гибкость, близкие к осуществляющимся при свободном вращении; другие оказываются жесткими цепями с большой степенью вытянутости.

§ 4. СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ СОПОЛИПЕПТИДОВ

Благодаря комбинации определенных условий, характерных для α-аминокислотных остатков типа —NH — CHR — CO —, сополимеры, содержащие такие остатки, можно исследовать крайне простыми методами. Эти условия, уже рассмотренные в конфигурационной статистике гомополипептидов, сводятся к следующему: 1) конфигурация главной цепи сополимера полностью описывается набором последовательно соединенных виртуальных связей, по одной на каждую пептидную единицу, 2) виртуальные связи всех единиц имеют одинаковую фиксированную длину l_u, что предполагает плоскую *транс*-конформацию всех единиц (за исключением остатков пролина и оксипролина), и 3) конформационная энергия, связанная с углами (φ_i, ψ_i) вращения вокруг связей главной цепи, которые соединяют две пептидные единицы (i-ю и $i+1$-ю), определяется типом лишь одного i-го остатка. Последнее условие наиболее существенно, так как оно устраняет необходимость рассматривать остатки попарно (разумеется, исключая остаток пролина); средняя матрица преобразования $\langle \mathbf{T}_i \rangle$ для i-го остатка определяется лишь характером этого остатка и не зависит от его соседей.

Рассмотрим сначала *статистический* сополипептид, состоящий из двух типов остатков a и b, удовлетворяющих указанным условиям. Результаты можно легко обобщить на большее число сополимеризующихся остатков. Среднее значение скалярного произведения виртуальных векторов j и i, разделенных остатками $ba...b$, равно

$$\mathbf{l}_u^T \langle \mathbf{T}_b \rangle \langle \mathbf{T}_a \rangle \ldots \langle \mathbf{T}_b \rangle \mathbf{l}_u .$$

Повторяя вывод, приведенный в гл. 4, § 7, усредняем произведение матриц по всевозможным комбинациям остатков от i-го до $j-1$-го со статистическими весами, определяемыми частотами появления остатков в статистическом сополимере. Получаем

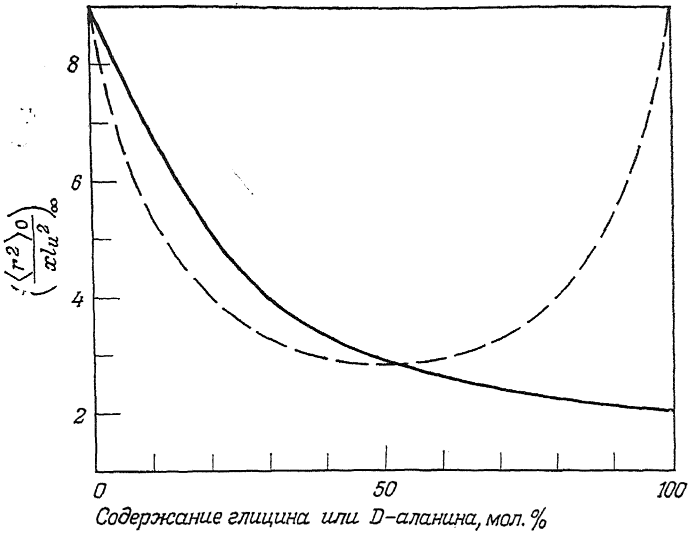
$$\overline{(\langle \mathbf{T}_i \rangle \langle \mathbf{T}_{i+1} \rangle \ldots \langle \mathbf{T}_{j-1} \rangle)} = \overline{\langle \mathbf{T} \rangle}^{j-i}, \tag{7.18}$$

где

$$\overline{\langle \mathbf{T} \rangle} = w_a \langle \mathbf{T}_a \rangle + (1 - w_a) \langle \mathbf{T}_b \rangle, \tag{7.19}$$

а w_a — доля единиц типа a в сополимере. В соответствии с обозначениями, введенными в гл. 4, усреднение по сортам единиц в сополимере обозначается чертой сверху. Отсюда следует, что характеристическое отношение для сополипептида можно вычислить по формуле (1.43) или для случая бесконечной цепи по формуле (1.44), в которых $\langle \mathbf{T} \rangle$ заменяется на $\overline{\langle \mathbf{T} \rangle}$. Можно, конечно, воспользоваться выражением (4.74) при $\xi = 1$, однако для длинных цепей предлагаемый здесь метод более удобен.

На фиг. 76 представлены результаты расчетов, проведенных указанным способом для статистического сополимера глицина с L-аланином. Сплошная кривая дает зависимость характеристического отношения от молярной доли w_{gly} глицина [40] [1]. Характеристическое отношение быстро убывает с ростом w_{gly}; вблизи значения $w_{gly} = 0$ небольшая доля глицина вызывает непропорционально большой



Фиг. 76. Предельные значения характеристического отношения $(\langle r^2 \rangle_0/xl_u^2)_\infty$, рассчитанные [40] для статистических сополимеров L-аланина и глицина (сплошная кривая) и статистических сополимеров L- и D-аланина (пунктирная кривая).

эффект. При дальнейшем возрастании w_{gly} убывание, оставаясь монотонным, становится более медленным; небольшое количество аланина слабо сказывается на $\langle r^2 \rangle_0/xl_u^2$ полиглицина.

Пунктирная кривая на фиг. 76 иллюстрирует соответствующие расчеты для сополимеров D- и L-остатков типа аланина. Небольшое количество энантиоморфных остатков аланина понижает характеристическое отношение еще сильнее, чем такое же количество глицина. В случае эквимолярных отношений ($w = 0,5$) размеры двух сополимеров L-аланина одинаковы. Кривая для сополимеров D- и L-аланина, конечно, симметрична относительно $w = 1/2$.

Введение остатков глицина или D-аланина разрушает квазиспираль, образуемую последовательными остатками L-аланина, находя-

[1] Матрицы $\langle T_{gly} \rangle$ и $\langle T_{L\text{-}ala} \rangle$, примененные для расчетов [40], несколько отличаются от матриц (7.13) и (7.14). Предельное характеристическое отношение, рассчитанное на их основе для полиаланина ($w_{gly} = 0$), равно 8,9 вместо 9,27; последнее значение, приведенное в табл. 16, получено с матрицей (7.14). Однако это различие несущественно.

щимися в конформациях области III на фиг. 67. Остатки глицина дают два эквивалентных минимума, связанных зеркальным отражением. Один из них расположен вблизи области III (ср. фиг. 65 и 67), хотя и несколько смещен. Другой отвечает спирали противоположного знака. Если остаток глицина предпочтительно локализуется в первом минимуме (приближенно g^+g^-), то он вносит лишь малое нарушение в квазиспиральную форму участка L-аланинов. Выбор второго минимума (приближенно g^-g^+) приводит к резкому изменению направления цепи.

Остаток D-аланина вводит одну предпочтительную область конформаций. Эта область соответствует области III на фиг. 67, но расположена в противоположном квадранте диаграммы. В то время как около трети остатков глицина может иметь конформацию, подобную преимущественной конформации для L-аланина, для остатков D-аланина такая возможность исключена. Их конформация соответствует квазиспирали с противоположным направлением вращения, которая, как уже отмечалось, резко отличается от преимущественной конформации остатков L-аланина. Поэтому малое число остатков D-аланина сильнее уменьшает характеристическое отношение для поли-L-аланина, чем малое число остатков глицина.

Экспериментальные данные [40] подтверждают эти предсказания. 25 мол.% глицина, статистически сополимеризованного с глутаминовой кислотой, понижают характеристическое отношение примерно до $4 \pm 0,5$. Близкое значение характеристического отношения имеет [40] сополимер D- и L-глутаминовой кислоты в отношении 2:3. Тенденция остатков одного сорта соединяться последовательно при сополимеризации N-карбоксиангидридов α-аминокислот, если такая тенденция имеется, может увеличивать характеристическое отношение. При некоторых условиях полимеризации такая тенденция преобладает [42, 43], при других она подавлена [44, 45] [1]).

Особый класс полипептидов, интересных в этой связи, составляют рацемические сополимеры, содержащие D- и L-остатки в равных количествах и полученные в условиях, когда вероятность выбора того или иного остатка зависит от предшествующего остатка в цепи. Как это уже обсуждалось на стр. 134, 135, такая последовательность остатков является марковской. Матрица вероятностей присоединения имеет вид [см. (4.75)]

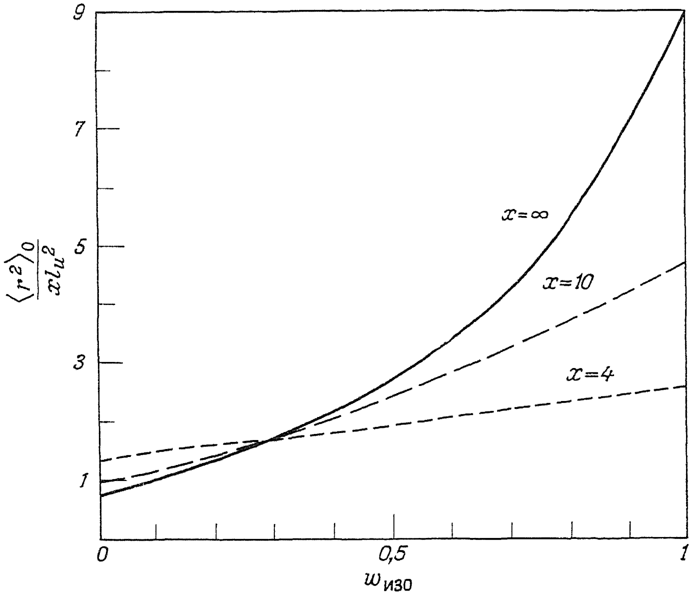
$$\mathbf{w} = \begin{bmatrix} w_{DD} & w_{DL} \\ w_{LD} & w_{LL} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_{\text{изо}} & 1-w_{\text{изо}} \\ 1-w_{\text{изо}} & w_{\text{изо}} \end{bmatrix}, \tag{7.20}$$

[1]) Влияние случайного остатка пролина, в котором конкурируют конформации I и III (фиг. 72), на размеры полипептидного клубка, состоящего в основном из остатков L-аланина, примерно соответствует влиянию остатка глицина [29]. При этом ограничение предшествующего остатка (аланина) в области III (см. фиг. 73) оказывается менее важным чем допустимость конформации I для изолированного остатка пролина.

где $w_{изо}$ — вероятность изотактического присоединения, т. е. добавления аминокислоты той же стереохимической конфигурации, что и предшествующая. Поскольку симметрия нулевого атома α-углерода (см. фиг. 61) не играет роли, введем равные априорные вероятности для первого аминокислотного остатка, т. е. положим

$$\mathbf{w}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}. \tag{7.21}$$

Для всех последующих остатков применима матрица условных вероятностей (7.20). Выражения (7.20) и (7.21) позволяют построить матрицу $\bar{\mathfrak{S}}$, определенную выражением (4.78) при $\xi = 1$. Входящие



Фиг. 77. Характеристическое отношение, рассчитанное [40] для рацемических сополимеров типа полиаланина, в зависимости от стереорегулярности при разной степени полимеризации.

в нее матрицы $\mathfrak{S}_D$ и $\mathfrak{S}_L$ для соответствующих остатков аланина получаются из усредненных матриц перехода $\langle T_D \rangle$ и $\langle T_L \rangle$ в соответствии с (4.60). Характеристическое отношение может быть тогда рассчитано по формуле (4.79) [1]. При избытке одного из энантиоморфов пары D, L требуется небольшое изменение метода расчета.

[1]) В работе Миллера, Бранта и Флори [40] применен несколько иной способ расчета, однако можно показать, что это отличие лишь кажущееся и расчет полностью эквивалентен описанному.

На фиг. 77 приведены результаты расчета для рацемического сополимера аланина или аналогов аланина. Интервал по оси абсцисс отвечает переходу от полимера с регулярным чередованием D- и L-остатков, т. е. от синдиотактического полимера, для которого $w_{изо}=0$, к полимеру с бесконечно длинными последовательностями одного изомера, для которого $w_{изо}=1$. Для случайных сополимеров $w_{изо}=1/2$. Характеристическое отношение в пределе $x=\infty$ (сплошная линия) убывает с уменьшением стереорегулярности от 8,9 для чистого L- или D-полиаланина до значения меньше единицы. Таким образом, в случае регулярно чередующегося рацемического сополимера предсказываемое характеристическое отношение оказывается меньшим, чем для цепи из свободно-сочлененных связей длины l_u. Этот результат необычен.

Соответствующие кривые на фиг. 77 для конечных цепей обнаруживают меньшие изменения с $w_{изо}$, как этого и следовало ожидать. Неожиданным, однако, является возрастание характеристического отношения при $w_{изо}=0$ с уменьшением x. Для других рассмотренных выше цепей подобный эффект, т. е. *уменьшение* характеристического отношения с длиной цепи, не наблюдается.

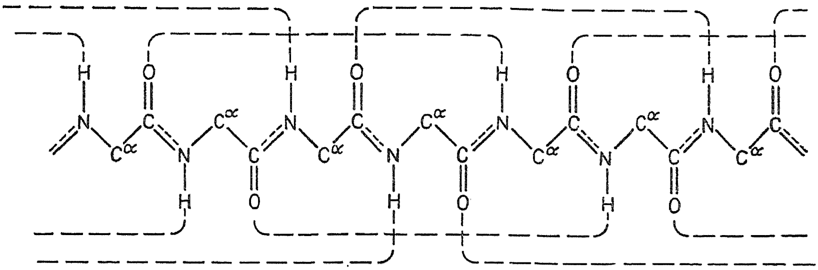
Низкое значение характеристического отношения для D, L-сополимера с регулярным чередованием остатков можно объяснить, исходя из конформационной карты для L-аланина и аналогичной карты для D-остатка [40]. Если каждый остаток находится в преимущественной конформации (область III на фиг. 67 для L и ее зеркальное отражение для D), то результирующая конформация главной цепи приближенно будет спиралью с очень малым шагом. Разумеется, вследствие ширины области III строго спиральная форма не может быть получена. Однако имеется тенденция к образованию относительно компактной конформации, которая и обусловливает малые средние размеры цепи сополимера.

§ 5. КООПЕРАТИВНЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ: ПЕРЕХОДЫ СПИРАЛЬ — КЛУБОК

В § 2 отмечены трудности, связанные с сосуществованием *цис-* и *транс*-остатков пролина в одной цепи. Были приведены экспериментальные данные [34, 35], показывающие, что в узком интервале условий осуществляется переход одной формы в другую. Удобной переменной, определяющей переход, оказывается состав растворителя. Почти полная перестройка поли-L-пролина из формы I в форму II происходит при изменении состава смешанного растворителя всего на несколько процентов. Такой переход в узком интервале значений интенсивной термодинамической переменной характерен для кооперативного процесса. Кооперативность перехода в полипролине непосредственно связана с рассмотренной на стр. 290

взаимозависимостью конфигураций пептидных связей в соседних единицах.

Это не первый случай сильных взаимодействий, влияющих на конформации соседних единиц или связей, с которым мы встречаемся. В полностью стереорегулярной изотактической виниловой цепи (если бы такая цепь могла существовать) большое число последовательных единиц находилось бы в преимущественной спиральной форме (*tgtg* и т. д.). Случайные отклонения от преимущественной конформации с интервалами примерно в 100 единиц нарушают спиральную структуру одного знака (хиральности), инициируя, однако, новую спиральную последовательность противоположного



Фиг. 78. Схема полипептидной цепи в α-спиральной конформации. (Пунктирными линиями показаны водородные связи.)

знака. Во всех прочих отношениях конформации в двух последовательностях полностью идентичны. Они связаны зеркальным отражением, и ни при каких условиях одна из них не может стать преобладающей по сравнению с другой. В этом смысле равновесие между формами I и II поли-L-пролина отличается от «кооперативной» корреляции конформаций в длинных последовательностях единиц стереорегулярной виниловой цепи. Две формы поли-L-пролина не связаны какой-либо операцией симметрии и между ними существует более сильное отличие, чем различие в знаке спирали. Поэтому, как правило, одна форма оказывается более выгодной, чем другая, и относительные стабильности форм зависят от интенсивных термодинамических переменных, характеризующих окружение.

Переход спираль — клубок в полипептидах подробно рассмотрен как процесс, обусловленный сильными кооперативными взаимодействиями [46—49]; α-спиральная конформация не только «стерически разрешена», но и дополнительно стабилизована дипольными взаимодействиями (см. ниже), а также водородными связями [14] между карбонильным кислородом одной *пептидной единицы* (—CO—NH—CHR—) и амидным водородом третьей последующей единицы. Эти взаимодействия схематически представлены на фиг. 78;

водородные связи показаны пунктиром. Для того чтобы соответствующие атомы расположились должным образом и образовали эффективную водородную связь, с одной стороны, и во избежание стерических перекрытий — с другой, углы вращения φ и ψ в каждом из трех последовательных остатков должны иметь определенные значения (см. фиг. 63) [16, 50, 51]. Этой особой конфигурации мы не уделили особого внимания при обсуждении клубкообразных конфигураций. Такой кажущийся недосмотр можно оправдать двумя основными причинами. Во-первых, α-спираль содержит ряд остатков в одинаковых конформациях, поэтому ее нельзя описать значениями φ и ψ для одного остатка. Энергия E (φ, ψ), которая вычислялась для изолированного остатка и затем применялась для статистического рассмотрения конфигураций клубкообразной цепи, в принципе неприменима к спирали. Ведь даже зародышу спирали необходимы четыре единицы для завершения витка. Во-вторых, α-спираль занимает лишь крайне малую часть конфигурационного пространства; поэтому ее можно рассматривать отдельно, практически не уменьшая при этом конфигурационного пространства, доступного для клубка. Таким образом, при анализе совокупности конфигураций, характеризующих клубок, можно с достаточной степенью строгости не учитывать специфическую конфигурацию α-спирали.

Из фиг. 78 видно, что изменения конформации только одного остатка, точнее изменения лишь одного из углов φ или ψ остатка, достаточно для нарушения трех водородных связей (и соответствующих дипольных взаимодействий, см. ниже). И наоборот, при построении α-спирали из клубка для образования одной водородной связи необходима фиксация трех остатков в спиральной конформации. Дальнейшая фиксация соседнего остатка приводит к образованию еще одной связи и т. д. Таким образом, для инициирования нужно задать конформацию двух единиц *до того*, как при задании конформации следующего остатка сможет образоваться водородная связь. Это делает невыгодным образование отдельных спиральных последовательностей. Если условия разрешают одновременное существование остатков в спиральной и в клубкообразной форме, то распределение остатков должно быть таким, чтобы число стыков между спиральными и клубкообразными участками было не слишком большим. Иначе говоря, число последовательностей будет уменьшаться, а число единиц в них соответственно возрастать.

Мы дали весьма упрощенное качественное описание трудности инициирования α-спирального участка по сравнению с его ростом. В действительности здесь действуют и другие факторы. Как отмечалось выше (см. § 2), задание значений φ и ψ для одного остатка в окрестности области I на фиг. 66 и 67, включающей конформацию правой α-спирали, приводит к параллельному расположению соседних дипольных моментов, так что их взаимодействие оказывается положительным (т. е. они отталкиваются). При повторении

α-спиральной конформации в следующем остатке следующий за ближайшим дипольный момент располагается примерно параллельно исходному, причем оба они наклонены к линии, соединяющей их центры. При этом их взаимная энергия близка к нулю [51]. Повторение той же конформации в третьем остатке ведет к примерно коллинеарному расположению векторов дипольных моментов единиц, разделенных тремя остатками. Энергия их взаимодействия имеет большое отрицательное значение; конечно, ее влияние может быть перекрыто водородной связью.

Сумма дипольных взаимодействий данного остатка со всеми последующими остатками в длинной спирали отрицательна. Оценки дают для нее значение от —1,0 до —1,5 *ккал* на 1 *моль* остатков [2, 19]. Эта энергия, определяющая вклад диполь-дипольных взаимодействий в стабилизацию длинной α-спирали, весьма существенна. Эффект стабилизации данного остатка дипольными взаимодействиями полностью проявляется, когда спиральные участки содержат около 10 остатков [51]. Другими словами, недостаток дипольной энергии, обусловленный окончанием спиральной последовательности, распространяется примерно на десять остатков. Этот недостаток энергии заметно увеличивает трудность инициирования спирали. Обычно фактор инициирования целиком связывают с потерей энтропии при задании конформаций двух остатков, нескомпенсированной образованием энергетически выгодных водородных связей; это неверно, так как не учитываются другие вклады в дополнительную свободную энергию инициирования спирального участка, в частности дипольные взаимодействия.

Очевидно, имеется тесная аналогия между переходами спираль $\leftrightarrow$ $\leftrightarrow$ клубок и переходами I $\leftrightarrow$ II для полипролина, несмотря на различие специфических деталей, определяющих природу действия концов последовательностей. В обоих случаях разрыв последовательности одного типа и инициирование последовательности другого типа требует дополнительной энергии или свободной энергии. Поэтому имеется тенденция к образованию в молекуле небольшого числа длинных последовательностей.

Рассмотрим сначала предельный случай. Пусть существование двух соседних единиц в альтернативных конфигурациях настолько невыгодно, что такие пары вообще не могут возникать. Тогда в каждой цепной молекуле все единицы будут находиться в одной из двух возможных форм. Если для простоты принять, что все молекулы содержат равное число x единиц и полностью тождественны по химическому строению, а раствор достаточно разбавлен, чтобы исключить влияние взаимодействий различных молекул, то равновесие между двумя формами описывается обычным выражением

$$K_x = \frac{p_{II}}{1-p_{II}}, \qquad (7.22)$$

где p_{II} — доля единиц (равная в этом случае доле молекул) в форме II и, конечно, $p_I = 1 - p_{II}$. В случае перехода в полипролине естественно считать, что p_{II} относится к форме II; для перехода спираль—клубок мы свяжем p_{II} со спиральной формой. Перестройку структуры можно рассматривать как обычное химическое равновесие с константой равновесия K_x. Статистические суммы остатков в форме I и II обозначим z_I и z_{II} соответственно, так что статистические суммы молекул будут равны $Z_I = z_I^x$ и $Z_{II} = z_{II}^x$; тогда

$$K_x = \frac{Z_{II}}{Z_I} = \left(\frac{z_{II}}{z_I}\right)^x = s^x, \tag{7.23}$$

где $s = z_{II}/z_I$ имеет смысл относительной статистической суммы остатка в форме II при равной единице статистической сумме для формы I. В соответствии с обозначениями, введенными Зиммом и Брэггом [46], мы будем пользоваться s именно в этом смысле. На языке термодинамики

$$s = \exp\left(\frac{\Delta F^0_{II\to I}}{RT}\right), \tag{7.24}$$

где $\Delta F^0_{II\to I}$ — изменение свободной энергии остатка при переходе от формы II к форме I для стандартных состояний.

В средней точке перехода $\Delta F^0_{II\to I} = 0$, или $z_{II}/z_I = s = 1$ и $K_x = 1$. Если x очень велико, то достаточно крайне малого различия между z_{II} и z_I, чтобы K_x сильно отличалось от единицы. Поэтому небольшое отклонение условий, например температуры или состава растворителя, от условий, отвечающих $K_x = 1$, будет сильно сдвигать равновесие в сторону той или другой формы. Таким образом, переход будет происходить в весьма узком интервале. В пределе $x \to \infty$ переход становится бесконечно острым, и его можно уподобить фазовому переходу первого рода в трехмерной системе.

Такое описание перехода основывается на произвольно введенном запрете наличия одновременно различных конформаций в одной цепной молекуле. В приведенных выше примерах, а также в других представляющих интерес случаях разрыв последовательности единиц в одной конформации и инициирование ряда единиц в альтернативной форме, хотя и невыгодны, но не настолько, чтобы сделать их полностью невозможными. Поэтому мы смягчим условия и рассмотрим молекулы, в которых сосуществуют последовательности обоих типов.

Пусть ν — число последовательностей типа II. Число последовательностей типа I будет равно $\nu - 1$, ν или $\nu + 1$ в зависимости от концевых участков; для очень длинной цепи с достаточной степенью приближения это число можно принять равным ν. Предположим, что статистическая сумма молекулы, в которой x_{II} единиц типа II любым заданным способом распределены по ν участкам,

может быть представлена в виде

$$Z_{x_{\rm I},\, x_{\rm II},\, \nu} = z_{\rm I}^{x_{\rm I}} z_{\rm II}^{x_{\rm II}} \sigma^{\nu},$$

где σ — множитель, на который уменьшается статистическая сумма за счет каждой последовательности типа II ($\sigma \ll 1$) [46]. Если состояние I (например, статистический клубок) произвольно принять за исходное, положив $z_{\rm I} = 1$, то

$$Z_{x_{\rm II},\, \nu} = s^{x_{\rm II}} \sigma^{\nu}. \qquad (7.25)$$

Отметим, что σ включает влияние *обоих* концов последовательности II, т. е. сочленений I $\to$ II и II $\to$ I на двух ее концах. При этом в той степени, в какой нас интересует лишь форма статистической суммы, совершенно неважно, проявляются ли стерические осложнения, дефицит водородных связей и дипольные взаимодействия на том или ином конце участка или на обоих одновременно. Особые условия для концевых единиц цепи [52], а также повышенную лабильность участков цепи I и II, когда они расположены на концах молекулы (см. ниже), необходимо учитывать лишь в случае конечных цепей. Для очень длинных цепей роль этих эффектов, очевидно, невелика, и мы предполагаем здесь, что ими можно пренебречь. Тогда достаточно ввести единственный параметр σ, причем нужно предположить, что σ не зависит от длины соседних последовательностей. Как следует из предшествовавшего обсуждения, при переходе α-спираль — клубок σ, несомненно, зависит от длины спиральной последовательности, если такая последовательность содержит меньше чем примерно десять остатков [51]. Однако изменением σ можно пренебречь, если средняя длина спиральных участков велика.

Очевидно, что величина $-RT \ln \sigma$ соответствует свободной энергии на границе раздела между двумя макроскопическими фазами. В частности, переход спираль — клубок аналогичен равновесию между кристаллом и жидкостью. Множитель σ иногда называют параметром нуклеации.

Статистическая сумма, являющаяся суммой $Z_{x_{\rm II},\, \nu}$ по всем распределениям и по всем комбинациям $x_{\rm II}$, ν, может быть представлена в виде

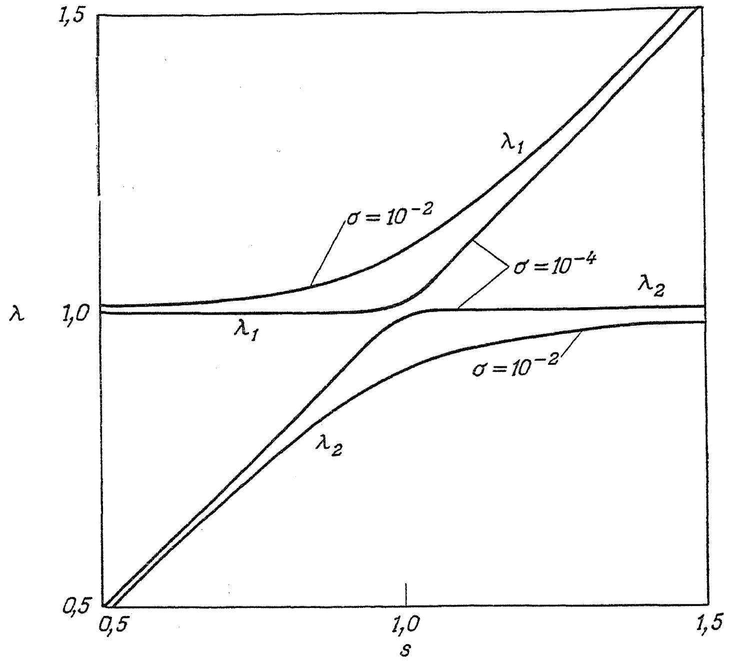
$$Z = \mathbf{J}^* \mathbf{U}^x \mathbf{J}, \qquad (7.26)$$

где

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & s\sigma \\ 1 & s \end{bmatrix}. \qquad (7.27)$$

Что касается применения этих уравнений к конечным цепям, то мы предполагаем, что граничные эффекты в последовательности II, в которой один или оба конца совпадают с концом всей цепи, такие

же, как и в последовательности II внутри цепи. Мы предполагаем также, что в концевых последовательностях I нет никаких специальных эффектов. Это — хорошее приближение для клубкообразных



Фиг. 79. Собственные значения (7.28) матрицы U (7.27) для двух значений σ как функции величины s в интервале $0{,}5 \leqslant s \leqslant 1{,}5$.

последовательностей в частично α-спиральной цепи; для участков полипролина I второе предположение оказывается не вполне верным [31,52].

Решение характеристического уравнения для (7.27) имеет вид

$$\lambda_{1,2} = \frac{1+s}{2} \pm \frac{\sqrt{(1-s)^2+4\sigma s}}{2}. \tag{7.28}$$

Диагонализация $\mathbf{U}$ с помощью преобразования $\mathrm{A}^{-1}\mathbf{U}\mathrm{A} = \Lambda$ (см. приложение Б) и подстановка в выражение (7.26) дают

$$Z = (1-\lambda_2)(\lambda_1-\lambda_2)^{-1}\lambda_1^{x+1} + (\lambda_1-1)(\lambda_1-\lambda_2)^{-1}\lambda_2^{x+1}. \tag{7.29}$$

Для достаточно длинных цепей применимо приближение

$$Z \approx \lambda_1^x. \tag{7.30}$$

На фиг. 79 представлена зависимость от s собственных значений λ_1 и λ_2 при двух значениях σ. При $s < 1-\sqrt{4\sigma}$ $\lambda_1 \approx 1$ и $\lambda_2 \approx s$;

при $s>1+\sqrt{4\sigma}$ $\lambda_1 \approx s$ и $\lambda_2 \approx 1$. В области, где $(1-s)^2 \ll s\sigma$,

$$\lambda_{1,2} \approx \frac{s+1}{2} \pm \sqrt{s\sigma} \tag{7.31}$$

и при $s=1$

$$\lambda_{1,2} = 1 \pm \sqrt{\sigma}. \tag{7.32}$$

Ошибка, связанная с заменой выражения (7.29) для статистической суммы приближенным выражением (7.30), зависит, очевидно, от близости значений λ_2 и λ_1. Она больше всего при $s = 1$, когда, согласно (7.32), $\lambda_1 - \lambda_2 = 2\sqrt{\sigma}$. Однако легко показать, что даже в этом случае такое приближение справедливо при $x \gg 1/2\sigma^{1/2}$.

Доля единиц в состоянии II равна

$$p_{II} = x^{-1}\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln s}. \tag{7.33}$$

Общий результат, справедливый для цепей любой длины, если отвлечься от приближений в (7.26) и (7.27) для статистической суммы, получается путем дифференцирования (7.29) в соответствии с (7.33). Мы не приводим здесь получающегося длинного выражения [46]. Все последующее относится лишь к случаю длинных цепей, т. е. цепей, для которых $x \gg 1/2\sigma^{1/2}$, так что можно воспользоваться выражением (7.30). Тогда

$$p_{II} = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln s} = \frac{\lambda_1 - 1}{\lambda_1 - \lambda_2}. \tag{7.34}$$

В случае перехода спираль — клубок p_{II} обозначает долю спиральных единиц, которую можно обозначить также p_h. Среднее число участков типа II или типа I в молекуле равно xp_σ, где

$$p_\sigma = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln \sigma} = \frac{(\lambda_1 - 1)(1-\lambda_2)}{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)}, \tag{7.35}$$

а среднее число единиц в участке типа II равно

$$\langle y_{II} \rangle = \frac{p_{II}}{p_\sigma} = \frac{\lambda_1}{1-\lambda_2}. \tag{7.36}$$

При $s=1$ имеем [см. (7.32)]

$$p_{II} = \frac{1}{2} \tag{7.37}$$

и

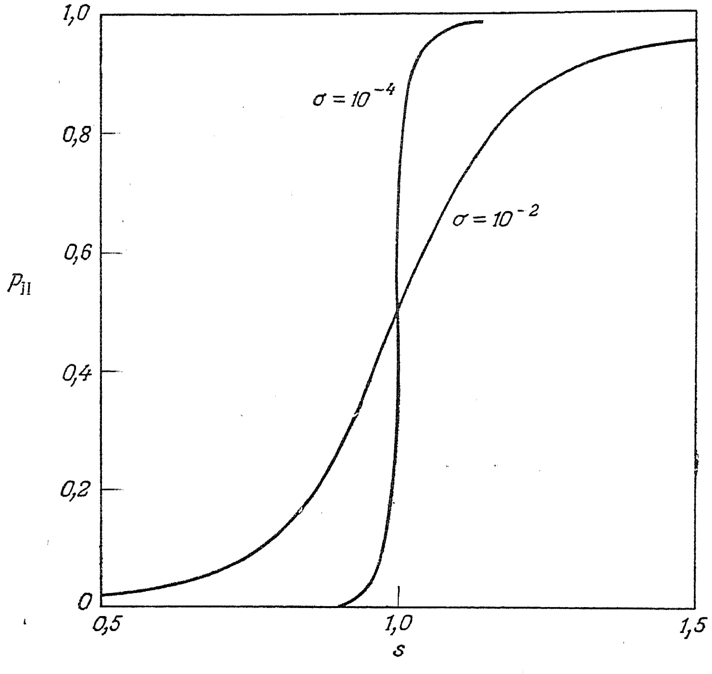
$$\langle y_{II} \rangle = \frac{1+\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\sigma}} \approx \frac{1}{\sqrt{\sigma}}. \tag{7.38}$$

Таким образом, $s = 1$ соответствует середине перехода, а средняя длина участков любого типа равна приближенно $1/\sqrt{\sigma}$, если $\sigma \ll 1$.

Конечно, эти результаты строго применимы лишь к очень длинным цепям. Условие $x \gg 1/2\sigma^{1/2}$, которое, как было показано выше, делает возможным замену $Z^{1/x}$ наибольшим собственным значением матрицы **U**, как это сделано в (7.30), сводится, следовательно, к утверждению, что цепь должна быть достаточно длинной, чтобы включить большое число последовательностей.

На фиг. 80 приведены зависимости доли единиц p_{II} от s, рассчитанные при $\sigma = 10^{-2}$ и $\sigma = 10^{-4}$. Интервал s, в котором $1/4 < p_{II} < 3/4$, приближенно равен $(1 - \sqrt{s\sigma}) < s < (1 + \sqrt{s\sigma})$. Переход тем резче, чем меньше σ, но он делается разрывным лишь в пределе $\sigma = 0$. Поскольку для любых реальных цепей σ должно быть отлично от нуля, конфигурационный переход должен быть непрерывным. Мы уже обращали внимание на аналогию с фазовым переходом. Приведенный здесь результат является иллюстрацией аксиомы [53], согласно которой в отличие от фазовых переходов в дву- и трехмерных системах фазовый переход в одномерной системе осуществляется без разрыва непрерывности даже в пределе $x \to \infty$.

Формула (7.24) связывает s с разностью $\Delta F^0_{II \to I}$ свободных энергий единиц в форме I и II в стандартных состояниях при опреде-



Фиг. 80. Рассчитанная по формуле (7.34) зависимость доли p_{II} спиральных единиц от s при $x \to \infty$. (Значения σ те же, что на фиг. 79.)

ленной температуре T. Отсюда следует, что s должно быть функцией температуры. В частности, s зависит от изменения $\Delta F^0/RT$ с температурой, т. е. от $-\Delta H_m^0/RT^2$, где $\Delta H_m^0 \equiv \Delta H_{\text{II}\to\text{I}}^0$ — изменение энтальпии, связанное с процессом «плавления» спирали. В узком интервале температур вблизи точки T_m, при которой $s=1$, можно считать, что s линейно зависит от температуры, т. е.

$$s-1=-\frac{\Delta H_m^0}{RT^2}(T-T_m),$$

или

$$\Delta T=T-T_m=-\frac{RT^2}{\Delta H_m^0}(s-1). \tag{7.39}$$

Если значение ΔH_m^0 известно, то по оси абсцисс можно отложить температуру. Например, кривая для $\sigma=10^{-4}$ на фиг. 80 приближенно воспроизводит результаты Зимма, Доти и Изо [54] для поли-γ-бензил-L-глутамата в смеси дихлоруксусной кислоты и дихлорэтана 80 : 20. Температура T_m средней точки перехода для полимеров высокого молекулярного веса равна 285° К, причем спираль оказывается более стабильной формой при высоких температурах. Из анализа зависимости p_{II} от температуры и длины цепи Зимм, Доти и Изо [54] определили $\Delta H_m^0=-900$ *кал* на 1 *моль* остатков. Отсюда $RT^2/\Delta H_m^0=-180°$ и точки $s=0{,}90$; 1,00 и 1,10 на фиг. 80 отвечают температурам 267, 285 и 303° К соответственно.

С помощью методов, развитых в предыдущих главах, легко вычислить [55] средние размеры полипептидных цепей в промежуточной области между клубком и спиралью. Каждому остатку в состоянии клубка можно сопоставить усредненную матрицу преобразования $\langle \mathbf{T}_c\rangle$, рассчитанную, как описано в § 3; индекс вводится, чтобы различать спиральные и клубкообразные состояния. С каждым спиральным остатком связывается преобразование $\mathbf{T}_h$, определяемое значениями φ и ψ в спиральной конформации. В качестве матрицы статистических весов, входящей в матрицу $\mathcal{G}$ (4.24), мы используем матрицу $\mathbf{U}$ (7.27) и в соответствии с этим полагаем

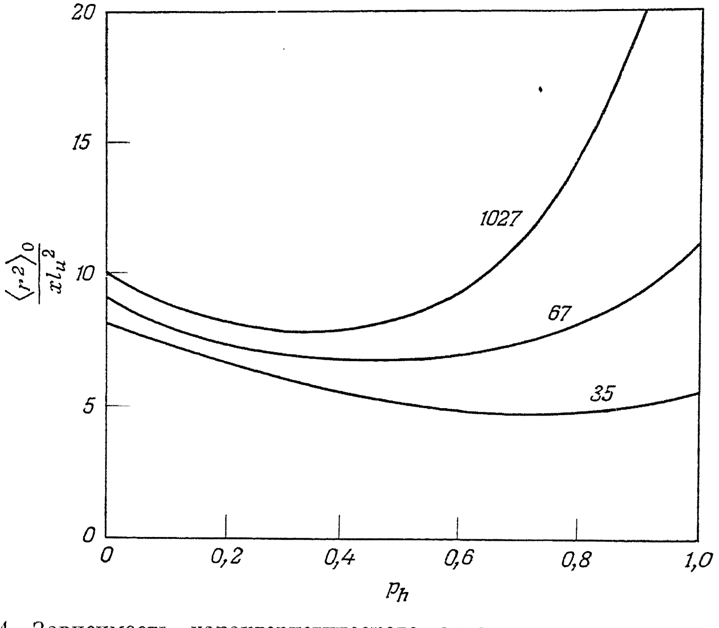
$$\|\mathbf{T}\|=\begin{bmatrix}\langle \mathbf{T}_c\rangle & 0\\ 0 & \mathbf{T}_h\end{bmatrix}. \tag{7.40}$$

Тогда $\langle r^2\rangle_0$ можно вычислить по формуле (4.28), а радиус инерции — по формулам (4.54) и (4.56).

На фиг. 81 представлены результаты иллюстративных расчетов [55] для цепей, состоящих из остатков типа аланина; число остатков в цепях указано на кривых. В качестве матрицы $\langle \mathbf{T}_c\rangle$ применялась матрица, близкая к матрице (7.14) для остатков аланина. Сравнительно большое значение $\sigma=3\cdot10^{-3}$, принятое при расчете, приводит к уменьшению средней длины участков, так что даже для коротких цепей в области перехода возможна частичная спиральность. Расчеты проводились при различных значениях s, чтобы

охватить весь интервал $p_h \equiv p_{\text{II}}$ от 0 до 1. Возникновение спиральности приводит сначала к уменьшению характеристического отношения [55, 56]. Это связано со сравнительно большими размерами ($C_\infty \approx 9$) клубкообразного поли-L-аланина, с одной стороны, и с малым шагом α-спирали — с другой. (Проекция вектора виртуальной связи, или единицы, на ось α-спирали равна 1,5 Å.) Кривая проходит через минимум, а затем возрастает. Это возрастание крутое, если x достаточно велико, так как размеры длинной полностью спиральной цепи намного превосходят средние размеры статистического клубка. Напротив, как видно из нижней кривой на фиг. 81, для коротких цепей ($x < \sim 60$) значение $\langle r^2 \rangle_0$ для клубка больше, чем $\langle r^2 \rangle_0$ для спирали.

Теоретический анализ конфигурационных переходов, согласно (7.25) — (7.27), не учитывает деталей, характерных для отдельных случаев. Так, в случае переходов спираль — клубок в полипептидах мы пренебрегаем особенностью зародышей спиральных участков, содержащих всего один или два остатка. Такое расположение одной или двух единиц невыгодно из-за отсутствия стабилизирующих водородных связей. Поэтому концентрация таких состояний должна быть весьма малой. Это обстоятельство учиты-



Фиг. 81. Зависимость характеристического отношения от степени спиральности для поли-L-аланина указанной степени полимеризации x.

Степень спиральности p_h и $\langle r^2 \rangle_0$ рассчитывались [55] как функции s по формуле (7.34) для p_h и (7.27), (7.40), (4.24) и (4.28) для $\langle r^2 \rangle_0$. Для всех кривых $\sigma = 3 \cdot 10^{-3}$.

вается в более детальных теориях [46, 57], однако получаемое уточнение перекрывается второстепенными физическими неточностями самой модели.

Аналогичным путем можно рассмотреть переход спираль — клубок в полинуклеотидах, ДНК и РНК, в которых спираль состоит из двух цепей. Стабильность этих спиралей обусловлена межцепным связыванием (спаривание оснований) и «упаковкой» оснований друг над другом вдоль цепи. Соответственно меняется физическая интерпретация s и σ, а энергия спирали более сложным образом зависит от последовательности оснований в обеих цепях [58—60]. Помимо изменения физического смысла параметров по сравнению с тем, который они имели в одноцепочечной α-спирали, существенно также, что при частичном «плавлении» двойной спирали образуются «петли» из клубкообразных единиц [59, 60]. То обстоятельство, что цепи должны быть включены в соседний спиральный участок, накладывает определенные ограничения (эквивалентные требованию, чтобы концы клубкообразной цепи находились в одной точке пространства), которые не имеют аналогов в рассмотренном выше случае полипептидов. Поэтому для учета частичного плавления двойной спирали необходимо дальнейшее развитие теории перехода спираль — клубок. Строгий математический учет дополнительных ограничений, накладываемых на клубкообразные участки внутри цепи, приводит к непреодолимым трудностям [59]. Однако эту проблему можно разрешить без особых трудностей, если воспользоваться приближенным математическим описанием ограничений в петлях, согласующимся с принятым выше подходом [60].

§ 6. КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЕЛКАХ

Большинство белков обладает специфической конфигурацией, характерной для данного белка. Для однотипных белков, выделенных из различных биологических источников, конфигурации по существу инвариантны, несмотря на большие вариации аминокислотных остатков, занимающих эквивалентные положения в цепях соответствующих белков [61, 62]. Фибриллярные белки — коллаген, кератин, миозин и фибриноген — имеют спиральную форму; два последние белка, по-видимому, имеют форму α-спиралей. Глобулярные белки,— например, сывороточный альбумин, миоглобин, лизоцим, карбоксипептидаза, химотрипсин — имеют каждый свою конформацию, являющуюся для большинства из них в основном нерегулярной. Исключение составляет миоглобин, у которого большая часть остатков входит в α-спиральные участки. В других глобулярных белках доля α-спиралей порядка 20% или меньше [61]. Рентгенографические исследования структуры химотрипсина [63] — глобулярного белка, содержащего 241 остаток, и лизоцима (128 остатков) [64] обнаруживают, что участки мономерных единиц имеют

тенденцию принимать вытянутые конформации (область III) и располагаться примерно параллельно соседним участкам в аналогичных конформациях. Еще в большей степени эта тенденция выражена в карбоксипептидазе А [65], содержащей 307 остатков; расположение около 20% из них напоминает искаженный складчатый слой [65]. За указанными исключениями, большая часть остатков в глобулярных белках расположена в участках, которые не удовлетворяют никакой схеме повторяющихся конформаций, т. е. в конформациях последовательных остатков не удается обнаружить какой-либо системы. По-видимому, большинство остатков, не входящих в α-спирали или в складчатые слои, не участвует в водородных связях.

Единственной группой белков, молекулярная конфигурация которых в нативном состоянии однозначно не задана, являются эластичные структурные белки. Основной белок этой группы эластин является главной составляющей связок, тканей аорты, стенок кровеносных сосудов и второстепенной составляющей кожи. Кроме того, в эту группу входят резилин эпидермиса [66] и связующие белки моллюсков [67]. Для осуществления своих функций цепи таких белков остаются неупорядоченными клубками даже в нативном состоянии. Дифракция рентгеновских лучей на эластине обнаруживает лишь аморфное гало, а упругие свойства этого белка характерны для сеток из типичных клубкообразных макромолекул [66—68].

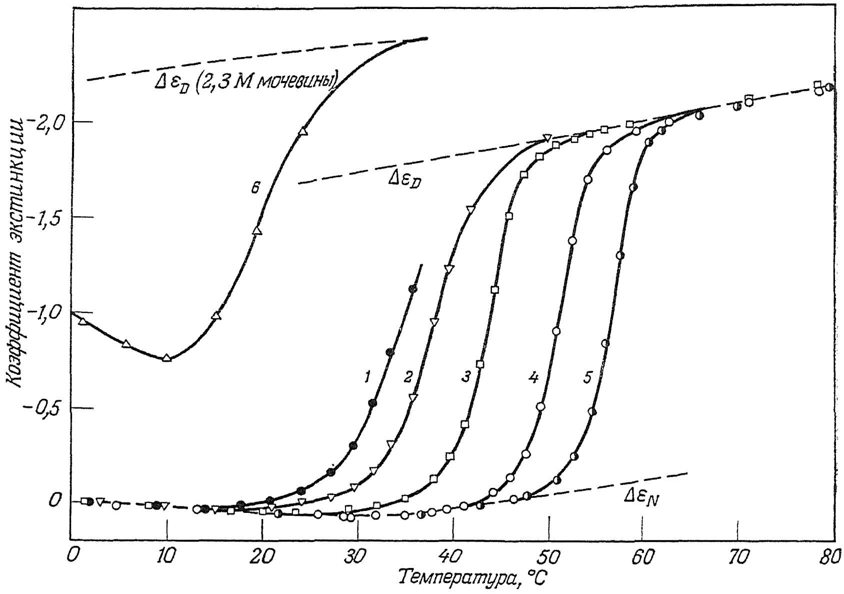
Белки, обладающие в нативном состоянии определенной молекулярной конфигурацией (к ним относятся все белки, исключая рассмотренные в предшествующем абзаце), способны превращаться в неупорядоченный клубок при соответствующих условиях, т. е. в растворителях, которые способны к взаимодействию с амидными связями, но не слишком враждебны к гидрофобным боковым цепям, имеющимся в данном белке. Если белки находятся в разбавленном растворе в таком «денатурированном» состоянии и их дисульфидные сшивки разорваны, то их поведение типично для статистических полимерных клубков [69]. Переход из нативной формы в клубок в подходящих условиях является обратимым.

В течение некоторого времени переход спираль — клубок рассматривался как прототип процесса денатурации белков. Критический анализ показывает, однако, что соответствие имеется только в исключительных условиях, а не в общем случае. Лишь для спирального белка, например коллагена в разбавленном растворе, процесс денатурации (т. е. переход нативной формы в беспорядочный клубок) можно отождествить с переходом спираль — клубок. Нативный коллаген состоит из трехтяжевых спиралей, которые могут без повреждений переходить в раствор. Их перестройка в разбавленном растворе подобна плавлению одномерного кристалла; она является в полном смысле слова переходом спираль — клубок [70].

В волокнах, или фибриллах, содержащих связки из множества тесно упакованных спиральных цепей, переход оказывается уже не одномерным. Цепи в поперечном сечении фибриллы обязательно должны плавиться одновременно [71—74]. Кооперативная природа перехода связана не только с примыкающими единицами данной цепи; в нее вносят вклад также и соседние цепи. Поэтому переход имеет трехмерный характер [75]. Разумеется, при этом спирали преобразуются в клубки, однако переход не носит мономолекулярного (и, следовательно, одномерного) характера, обычно обозначаемого термином «спираль — клубок». Несмотря на ограничения, связанные с химической или структурной нерегулярностью, а также с конечным размером фибрилл, переход оказывается острым или разрывным в отличие от одномерного перехода спираль — клубок, рассмотренного в предыдущем параграфе. Межмолекулярные водородные связи увеличивают межмолекулярную кооперативность для β-структур. Однако сделанное выше заключение остается справедливым и в отсутствие межмолекулярного связывания; для кооперативности в направлении, перпендикулярном осям цепей в фибрилле или трехмерном кристалле, достаточно геометрических ограничений [75].

Как отмечалось выше, конформации цепей в нативных глобулярных белках, исключая миоглобин, лишены регулярно сохраняющегося в последовательности единиц порядка [61]. Хотя наблюдаются как короткие α-спиральные участки, так и последовательности оснований в вытянутой конформации (β-форма) [63—65], подавляющее большинство единиц не придерживается одинаковой конформации. Однако любой данный нативный белок имеет единственную конфигурацию; в кристалле, состоящем из многих молекул, все цепи имеют одинаковые конфигурации с точностью до разрешения (1—2 Å), даваемого дифракционными картинами. Упаковка цепей плотная. Практически все пространство внутри области глобулярной молекулы занято аминокислотными остатками; свободный объем пренебрежимо мал. Ионные боковые цепи полярных остатков располагаются на поверхности частицы; неполярные остатки преимущественно находятся внутри нее. Конфигурация цепи в нативном состоянии всегда размещает остатки именно таким образом. Иначе говоря, остатки двух типов *так располагаются вдоль цепи*, что выполняются эти условия и в то же время обеспечивается высокая плотность упаковки остатков в глобулярном состоянии. Эту точку зрения подтверждает анализ последовательностей остатков в разновидностях одного белка [61, 62], полученных из различных источников. Оказывается, что тип остатка, занимающего данное место в цепи, т. е. его полярность или неполярность, почти всегда сохраняется. Очевидная функция расположенных снаружи полярных остатков состоит в создании электростатического двойного слоя, обусловливающего растворимость в водной среде и стабилизующего диспергированное состояние относительно коагуляции.

На фиг. 82 из работы Брандтса [76] показана термическая денатурация глобулярного белка — химотрипсиногена, диспергированного в водном растворе. Изменение коэффициента экстинкции является мерой перехода от нативной формы в денатурированную при различных pH, указанных на кривых. Процесс обратим, и кривые фиг. 82 характеризуют состояние равновесия. Поведение, иллюстрируемое фиг. 82, типично для глобулярных белков [76, 77].



Фиг. 82. Зависимость коэффициента экстинкции при 293 *ммк* разбавленного водного раствора химотрипсиногена от температуры при равновесии [76].

Различные кривые соответствуют равновесию при указанных значениях pH. Верхняя пунктирная кривая описывает зависимость от температуры коэффициента поглощения денатурированной формы; нижняя пунктирная кривая относится к нативной форме.

Ширина перехода конечна и составляет около 10° С. Это наводит на мысль об аналогии с переходом спираль — клубок, ширина которого обусловлена сосуществованием частично трансформировавшихся молекул, находящихся в равновесии друг с другом в области перехода. Однако детальный анализ зависимости степени денатурации от температуры приводит к выводу, что процесс денатурации, по крайней мере в условиях равновесия, не идет через промежуточные состояния [76], а отвечает модели «двух состояний», впервые детально рассмотренной Шеллманом [78]. Иначе говоря, можно рассматривать лишь два типа молекул: нативный и полностью денатурированный белок, находящиеся в равновесии. В соответствии

со сказанным выше денатурированный белок имеет форму статистического клубка с некоторыми ограничениями за счет дисульфидных сшивок, которые могут быть в данном белке [76].

Модель двух состояний [76—78] рассматривалась в предыдущем параграфе [уравнения (7.22) — (7.24)] в применении к простому химическому равновесию. Как указано на стр. 306, узость перехода обусловлена высоким молекулярным весом ($x = 240$). Конечная ширина перехода является следствием сосуществования нативных и денатурированных молекул в интервале температуры, в котором величина K_x меняется от пренебрежимо малого до очень большого значения. Изменение энтальпии ΔH°, вычисленное по зависимости перехода от температуры (см. фиг. 82), согласуется [76] с измеренным калориметрически [79], что подтверждает схему двух состояний.

Отсюда следует, что денатурация глобулярных белков не эквивалентна переходу спираль — клубок, иначе она осуществлялась бы через промежуточные состояния с частичным разрушением (или образованием) нативной конформации. Имеется еще один довод против аналогии с переходом спираль — клубок: молекула в нативном состоянии в основном не спиральна; она глобулярна, т. е. трехмерна и изобилует взаимодействиями между остатками, не следующими непосредственно друг за другом в полипептидной цепи.

Синтетические аналоги глобулярных белков не известны. Способность образовывать плотную глобулярную конфигурацию, стабилизованную внутренними силами, и обратимо трансформироваться в статистический клубок характерна лишь для цепных молекул глобулярных белков. Причины этих исключительных свойств требуют специального анализа, к которому мы теперь перейдем.

Выше мы отмечали, что белковые молекулы имеют форму статистического клубка лишь в растворителях, в которых имеется сильное взаимодействие амидных и (или) других полярных групп с растворителем. Обычно такое взаимодействие, как и в воде, включает сольватацию этих групп. Разумеется, сольватный слой совместим с окружающим растворителем, однако он несовместим с гидрофобной средой или с гидрофобными боковыми цепями полимера. Поэтому его стабилизующее действие возможно лишь при большом избытке растворителя.

Для полипептидной цепи возможна и альтернативная ситуация, когда ее окружение состоит из других пептидных единиц либо той же молекулы, как в глобулярных белках, либо других подобных молекул, как в белковых фибриллах. При этом исключаются или сводятся к минимуму контакты гидрофобных групп с враждебным растворителем. Однако для полярных боковых цепей такое окружение может быть менее удовлетворительным. Полипептидная цепь, состоящая из полярных и гидрофобных групп, может достигнуть оптимального согласия с растворителем, приняв компактную конфигурацию, в которой гидрофобные группы расположены внутри, а полярные

на поверхности, где они могут контактировать с окружающим (водным) растворителем. При этом, как отмечалось выше, последовательность двух типов остатков должна быть такой, чтобы допускать такое расположение.

Следует подчеркнуть, что статистический клубок и глобулярное нативное состояние сильно различаются и компромисс между ними должен быть менее выгоден, чем любое из этих состояний. Это означает, что существование сольватированных групп в клубке возможно лишь при условии контакта с большим количеством растворителя; состояние, в котором сольватированные группы окружены более гидрофобными частями молекулы, не является удовлетворительным. Реализация эффективных гидрофобных взаимодействий (а также специфических взаимодействий между полярными группами) требует тесного контакта между взаимодействующими группами. Поэтому следует ожидать, что глобулярное состояние будет выгодным лишь в том случае, если растворитель полностью или почти полностью исключен из внутренней области молекулы. Таким образом, можно понять стремление полипептидной цепи в глобулярном белке к плотной упаковке. Невыгодность частичной упаковки обусловливает переход по принципу «все или ничего», что типично для фазового перехода.

Необходимым требованием для осуществления некоторой конфигурации скелета длинной цепной молекулы является отсутствие пространственных перекрытий любой пары ее единиц. Это условие *сравнительно* легко осуществимо в статистическом клубке, где плотность единиц цепи в объеме, занятом клубком, весьма низка, всего порядка нескольких процентов. Однако даже в статистическом клубке многие конфигурации длинной цепи должны быть исключены из-за столкновения единиц, далеко отстоящих друг от друга по цепи. Взаимодействия дальнего порядка резко возрастают при увеличении плотности единиц в объеме, занятом молекулой. При полном удалении растворителя и соответствующей упаковке единиц цепи с плотностью сухого вещества проблема исключения пространственных перекрытий становится весьма острой. Для очень длинных цепей она оказывается тесно связанной с аналогичной проблемой в системе из *большого числа* клубкообразных молекул, которые должны быть упакованы с высокой плотностью без упорядочения конфигураций [75]. Приближенное рассмотрение на основе решеточной модели показывает, что, в то время как число допустимых конфигураций для изолированного клубка весьма велико, доля таких конфигураций, удовлетворяющих требованию отсутствия перекрытий, при концентрации цепей, отвечающей блочному состоянию, крайне мала [80]. Поэтому число допустимых конфигураций для молекул в этих условиях может быть небольшим, особенно если цепь подобна цепи поли-L-аланина, для которого имеются сильные конформационные ограничения.

Для одной полимерной цепи полное число допустимых конфигураций резко уменьшается, когда из-за внутримолекулярного притяжения молекула принимает компактную глобулярную форму. Уменьшение числа конфигураций связано с исключением 1) всех конфигураций, для которых объем превышает объем молекулы, и 2) тех плотных конфигураций, в которых имеется перекрытие. Число остающихся допустимыми конфигураций мало. При введении дополнительного условия, чтобы полярные боковые цепи находились на поверхности молекулы, вероятность осуществления хотя бы одной конфигурации, удовлетворяющей всем требованиям, становится исчезающе малой, конечно если остатки не расположены в соответствующей предпочтительной последовательности.

Таким образом, мы приходим к выводу, что полипептидная цепь, содержащая несколько сотен аминокислотных остатков в соотношении, типичном для глобулярных белков, но расположенных случайным образом, вряд ли сможет «складываться», или сжиматься, образуя в основном *нерегулярную* конфигурацию, в которой заполнено все пространство, перекрытия отсутствуют, нет большого числа остатков в конформациях с высокой энергией, и к тому же все полярные боковые цепи находятся на поверхности. Кроме того, должны, конечно, удовлетворяться пространственные требования для боковых цепей внутренних остатков. Лишь специально построенная последовательность остатков, стратегически учитывающая их конформационные возможности, может обеспечить образование глобулярной формы, не сопровождающееся чрезмерным увеличением энергии. Как следует из этих рассуждений, расположение того же или эквивалентного набора остатков в случайной последовательности почти наверняка сделает цепь неспособной к образованию глобулярной конформации с низкой энергией. Таким образом, очевидно, что последовательность остатков должна быть строго определенной. Поскольку условия образования глобулярной конфигурации весьма строги, не удивительно, что некоторые остатки приобретают конформации [6, 7, 9], энергии которых значительно больше минимальной. Конформации остатков глицина могут отличаться от конформаций других остатков, обладающих боковыми группами; поэтому конформационная приспособляемость цепи увеличивается за счет остатков глицина, если они подходящим образом размещены вдоль цепи.

Эти соображения дают разумную основу для объяснения наблюдаемой уникальности конформаций полипептидной цепи в данном белке. Такая конформация не является одной из многих возможных конформаций, лишь слегка различающихся по энергии; такие различия могли бы возникать, например, за счет взаимодействий между разными соседними остатками в конкурентных конформациях. Напротив, само существование некоторой конформации является редким исключением, обусловленным точным выбором такой

последовательности остатков, которая обеспечивает удовлетворение всех изложенных выше требований для одной приемлемой глобулярной конформации. Крайне маловероятно, что существует альтернативная конформация, которая также может удовлетворять этим требованиям. Критерии допустимости глобулярной конформации в основном стерические в смысле отсутствия перекрытий между пространственно близкими единицами, удаленными друг от друга по цепи; специфические взаимодействия между такими соседями, по-видимому, играют второстепенную роль [61].

В заключение следует отметить, что глобулярную конформацию нативного белка или его неспиральной части не следует рассматривать как конформацию статистического клубка. Обычное подразделение нативного белка на спиральные и «клубкообразные» части представляет собой неправильное применение термина «клубкообразный», которое способно лишь ввести в заблуждение. Из сказанного выше очевидно, что глобулярная конформация представляет собой чрезвычайно специфическую, а никак не случайную статистическую конформацию. Глобулярные конформации компактны, а конформации статистического клубка могут занимать области, во много раз превышающие их молярный объем. Глобулярное состояние следует отличать как от спирали, так и от клубка; хотя оно и обладает некоторыми свойствами обоих, однако его отличия от них требуют специального описания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edsall J. T., Flory P. J., Kendrew J. C., Liquori A. M., Némethy G., Ramachandran G. N., Scheraga H. A.*, Journ. Biol. Chem., **241**, 1004 (1966); Journ. Mol. Biol., **15**, 399 (1966); Biopolymers, **4**, 121; 1149 (1966).
2. *Brant D. A., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **87**, 663; 2791 (1965).
3. *Sasisekharan V.*, в книге Collagen (N. Ramanathan, Ed.), New York, 1962, p. 39.
4. *Ramachandran G. N., Ramakrishnan C., Sasisekharan V.*, Journ. Mol. Biol., **7**, 95 (1963).
5. *Ramakrishnan C., Ramachandran G. N.*, Biophys. Journ., **5**, 909 (1965).
6. *Ramachandran G. N., Venkatachalam C. M., Krimm S.*, Biophys. Journ., **6**, 849 (1966).
7. *Venkatachalam C. M., Ramachandran G. N.*, в книге Conformation of Biopolymers, Vol. 1 (G. N. Ramachandran, Ed.), New York, 1967, pp. 83—105.
8. *Leach S. J., Némethy G., Scheraga H. A.*, Biopolymers, **4**, 369 (1966).
9. *Brant D. A., Schimmel P. R.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, **58**, 428 (1967).
10. *Ramachandran G. N., Ramakrishnan C., Venkatachalam C. M.*, Biopolymers, **3**, 591 (1965).
11. *Gibson K. D., Scheraga H. A.*, Biopolymers, **4**, 709 (1966).
12. *Schellman J. A., Schellman C.*, в книге The Proteins, 2nd ed., Vol. 2 (H. Neurath, Ed.), New York, 1964, p. 24.
13. *Miyazawa T.*, Journ. Polymer Sci., **55**, 215 (1961).
14. *Pauling L., Corey R. B., Branson H. R.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, **37**, 205 (1951); *Pauling L., Corey R. B.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, **37**, 729 (1951).
15. *Brant D. A., Miller W. G., Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., **23**, 47 (1967).
16. *Scott R. A., Scheraga H. A.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 2091 (1966).
17. *Meighan R. M., Cole R. H.*, Journ. Phys. Chem., **68**, 503 (1964).

18. *Brant D. A., Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 2788 (1965).
19. *Arridge R. G. C., Cannon C. G.*, Proc. Roy. Soc. (London), A278, 91 (1964); *Arridge R. G. C.*, Proc. Phys. Soc. (London), 85, 1157 (1965).
20. *Brant D. A., Tonelli A. E., Flory P. J.*, Macromolecules, 2, 228 (1969).
21. *Mandelkern L.*, в книге Poly-α-Amino Acids (G. D. Fasman, Ed.), 1967, p. 675.
22. *Carver J. P., Blout E. R.*, в книге Treatise on Collagen; Chemistry of Collagen, Vol. 1 (G. N. Ramachandran, Ed.), London, 1967.
23. *Cowan P. M., McGavin S.*, Nature, 176, 501 (1955).
24. *Sasisekharan V.*, Acta Cryst., 12, 897 (1959).
25. *Traub W., Shmueli V.*, Nature, 198, 1165 (1963).
26. *Steinberg I. Z., Harrington W. F., Berger A., Sela M., Katchalski E.*, Journ. Am. Chem. Soc., 82, 5263 (1960).
27. *Veis A., Kaufman E., Chao C. C. W.*, в книге Conformation of Biopolymers, Vol. 2. (G. N. Ramachandran, Ed.), New York, 1967, pp. 499—512.
28. *Leung Y. C., Marsh R. E.*, Acta Cryst., 11, 17 (1958).
29. *Schimmel P. R., Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., 34, 105 (1968).
30. *Mark J. E., Goodman M.*, Journ. Am. Chem. Soc., 89, 1267 (1967); Biopolymers, 5, 809 (1967); *Liquori A. M., De Santis P.*, Biopolymers, 5, 815 (1967).
31. *Schimmel P. R., Flory P. J.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, 58, 52 (1967).
32. *DeSantis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A.*, Nature, 206, 456 (1965).
33. *Liquori A. M., DeSantis P., Kovacs A. L., Mazzarella L.*, Nature, 211, 1039, (1968).
34. *Gornick F., Mandelkern L., Diorio A. F., Roberts D. E.*, Journ. Am. Chem. Soc., 86, 2549 (1964).
35. *Engel J.*, Biopolymers, 4, 945 (1966); *Engel J.*, в книге Conformation of Biopolymers, Vol. 2 (G. N. Ramachandran, Ed.), New York, 1967, p. 483.
36. *Tonelli A. E., Flory P. J.*, Macromolecules, 2, 225 (1969).
37. *Doty P., Bradbury J. H., Holtzer A. M.*, Journ. Am. Chem. Soc., 78, 947 (1956).
38. *Beacham J., Ivanov V. T., Konner G. W., Sheppard R. C.*, Chem. Commun., 16, 386 (1965).
39. *Flory P. J., Schimmel P. R.*, Journ. Am. Chem. Soc., 89, 6807 (1967).
40. *Miller W. G., Brant D. A., Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., 23, 67 (1967).
41. *Edsall J. T., Wyman J.*, Biophysical Chemistry, Vol. 1, New York, 1958, Chap. 6.
42. *Blout E. R., Idelson M.*, Journ. Am. Chem. Soc., 78, 3857 (1956).
43. *Lundberg R. D., Doty P.*, Journ. Am. Chem. Soc., 79, 3961 (1957).
44. *Shalitin Y., Katchalski E.*, Journ. Am. Chem. Soc., 82, 1630 (1960).
45. *Nylund R. E., Miller W. G.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 3537 (1965).
46. *Zimm B. H., Bragg J. K.*, Journ. Chem. Phys., 31, 526 (1959).
47. *Peller L.*, Journ. Phys. Chem., 63, 1194; 1199 (1959).
48. *Gibbs J. H., DiMarzio E. A.*, Journ. Chem. Phys., 28, 1247 (1958).
49. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, гл. 9.
50. *Ooi T., Scott R. A., Vanderkooi G., Scheraga H. A.*, Journ. Chem. Phys., 46. 4410 (1967).
51. *Brant D. A.*, Macromolecules, 1, 291 (1968).
52. *Schwarz G.*, Biopolymers, 5, 321 (1967).
53. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Теоретическая физика, Т. 5, Статистическая физика, М.— Л., 1964, стр. 564.
54. *Zimm B. H., Doty P. M., Iso K.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, 45, 1601 (1959).
55. *Miller W. G., Flory P. J.*, Journ. Mol. Biol., 15, 298 (1966).
56. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 34, 887 (1961).
57. *Lifson S., Roig A.*, Journ. Chem. Phys., 34, 1963 (1961).
58. *Lifson S., Zimm B. H.*, Biopolymers, 1, 15 (1963); *Lifson S.*, Biopolymers, 1, 25 (1963).
59. *Zimm B. H.*, Journ. Chem. Phys., 33, 1349 (1960).
60. *Flory P. J., Miller W. G.*, Journ. Mol. Biol., 12, 284 (1966).

61. *Dickerson R. E.*, в книге The Proteins, Vol. 2 (H. Neurath, Ed.), New York, 1964, Chap. 11.
62. *Margoliash E.*, *Schejter A.*, Advan. Protein Chem., **21**, 113 (1966); *Fitch W. M.*, *Margoliash E.*, Science, **155**, 279 (1967).
63. *Matthews B. W.*, *Sigler P. B.*, *Henderson R.*, *Blow D. M.*, Nature, **214**, 652 (1967).
64. *Phillips D. C.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, **57**, 484 (1967).
65. *Reeke G. N.*, *Hartsuck J. A.*, *Ludwig M. L.*, *Quiocho F. A.*, *Steitz T. A.*, *Lipscomb W. N.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US, 58, 2220 (1967).
66. *Weis-Fogh T.*, Journ. Mol. Biol., **3**, 520, 648 (1961).
67. *Alexander R. M.*, Journ. Exp. Biol., **44**, 119 (1966); *Kelly R. E.*, *Rice R. V.*, Science, **155**, 208 (1967).
68. *Hoeve C. A. J.*, *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 6523 (1958).
69. *Tanford C.*, *Kawahara K.*, *Lapanje S.*, Journ. Biol. Chem., **241**, 1921 (1966); Journ. Am. Chem. Soc., **89**, 729 (1967).
70. *Flory P. J.*, *Weaver E. S.*, Journ. Am. Chem. Soc., **82**, 4518 (1960).
71. *Flory P. J.*, Science, **124**, 53 (1956); Journ. Cellular Comp. Physiol., **49**, 175 (1957).
72. *Garrett R. R.*, *Flory P. J.*, Nature, **177**, 176 (1956); Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 4836 (1958).
73. *Mandelkern L.*, Crystallization of Polymers, New York, 1964, pp. 163—164, 197—213 (см. перевод: *Манделькерн Л.*, Кристаллизация полимеров, М.— Л., 1966); Journ. Gen. Physiol., **50**, 29 (1967).
74. *Scheraga H. A.*, Journ. Gen. Physiol., **50**, 5 (1967).
75. *Flory P. J.*, Journ. Polymer Sci., **49**, 105 (1961).
76. *Brandts J. F.*, *Lumry R.*, Journ. Phys. Chem., **67**, 1484 (1963); *Brandts J. F.*, Journ. Am. Chem. Soc., **86**, 3291 (1964); **87**, 2759 (1965); *Brandts J. F.*, *Hunt L.*, Journ. Am. Chem. Soc., **89**, 4826 (1967).
77. *Hermans J.*, *Jr.*, *Acampora G.*, Journ. Am. Chem. Soc., **89**, 1543, 1547 (1967).
78. *Schellman J. H.*, Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg Ser. Chim., **29**, 223; 230 (1955); Journ. Phys. Chem., **62**, 1485 (1958).
79. *Forrest W. W.*, *Sturtevant J. M.*, Journ. Am. Chem. Soc., **82**, 585 (1960); *Danforth R.*, *Krakauer H.*, *Sturtevant J. M.*, Rev. Sci. Instr., **38**, 484 (1967).
80. *Flory P. J.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A234**, 60 (1956).

Глава 8

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИЙ

В гл. 1 мы ввели в качестве характеристики конфигурации цепи вектор $\mathbf{r}$, соединяющий концы цепи. Это сократило необычайно громоздкое детальное описание, учитывающее пространственную локализацию всех атомов. Мы кратко рассмотрели распределение $W(\mathbf{r})$ значений $\mathbf{r}$ (гл. 1, § 2) и отметили, что в пределе $n = \infty$ это распределение должно быть гауссовым. Предложенное там доказательство основывалось скорее на интуитивных, чем на строгих аргументах. В настоящей главе мы проведем более глубокий анализ распределения $W(\mathbf{r})$ для множества конфигураций цепной молекулы. Наибольшее внимание будет уделено конечным цепям, для которых $W(\mathbf{r})$ отклоняется от предельной гауссовой формы; бесконечные цепи будут рассматриваться как предельный случай. Функцию распределения $W(\mathbf{r})$ для конечных цепей не удается представить в виде какого-либо замкнутого математического выражения. Для любой реальной цепи можно лишь приближенно найти отклонение $W(\mathbf{r})$ от гауссовой функции.

Функция распределения $W(\mathbf{r})$ дает лишь грубое описание области изменений возможных конфигураций цепи. Можно рассмотреть также другие представления, например пространственное распределение плотности атомов или сегментов около их общего центра тяжести (см. гл. 1, стр. 19). Область этого распределения характеризует радиус инерции s, т. е. среднее квадратичное расстояние атома от центра тяжести конфигурации. В конце главы мы коротко рассмотрим распределение $w(s)$ значений s для набора конфигураций. Однако в основном мы будем рассматривать распределение вектора длины цепи $\mathbf{r}$. Распределение $W(\mathbf{r}_{ij})$ векторов, соединяющих атомы i и j главной цепи, непосредственно связано с $W(\mathbf{r})$ и не требует специального анализа.

§ 1. СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ [1, 2]

Конфигурационная статистическая сумма для свободной цепи из n скелетных связей в общем случае может быть представлена

в виде

$$Z=(8\pi^2)^{-1}\int\ldots\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\{\mathbf{l}\},\tag{8.1}$$

где предполагается, что энергия E является функцией конфигурации $\{\mathbf{l}\}$. Множитель $(8\pi^2)^{-1}$ нормирует Z по отношению к пространственной ориентации цепи, так что Z характеризует лишь внутреннее конфигурационное пространство. Конфигурационная статистическая сумма для цепи, вектор длины которой имеет фиксированное значение $\mathbf{r}$, равна

$$\tilde{Z}_{\mathbf{r}}=(8\pi^2)^{-1}\int\underset{\mathbf{r}}{\ldots}\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\frac{d\{\mathbf{l}\}}{d\mathbf{r}}.\tag{8.2}$$

Скалярные переменные интегрирования, число которых равно $3(n-1)$, определяют конфигурации при постоянном $\mathbf{r}$. Выражение (8.2) аналогично обычному конфигурационному интегралу в каноническом ансамбле, а $\mathbf{r}$ играет роль объема. Очевидно, что

$$Z=\int\tilde{Z}_{\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}.\tag{8.3}$$

Если длины связей и валентные углы фиксированы, то $\{\mathbf{l}\}$ можно заменить на $n-2$ угла внутреннего вращения и три эйлеровых угла χ, ψ и ω. Таким образом,

$$Z=(8\pi^2)^{-1}\int\ldots\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\sin\chi\,d\chi\,d\psi\,d\omega\,d\{\varphi\},\tag{8.4}$$

или

$$Z=\int\ldots\int\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\{\varphi\},\tag{8.5}$$

где $\{\varphi\}$ обозначает набор углов внутреннего вращения $\varphi_2, \varphi_3\ldots$ $\ldots\varphi_{n-1}$. Можно считать, что эйлеровы углы определяют пространственную ориентацию пары связей 1 и 2 при фиксированном угле между ними; эйлеровы углы могут определять также направление вектора $\mathbf{r}$ и поворот цепи в заданной внутренней конфигурации вокруг оси, совпадающей с $\mathbf{r}$. Выражение (8.2) для $Z_{\mathbf{r}}$ представляется при этом аналогичным образом, если $n>2$.

Если на концы цепи действует постоянная сила $\mathbf{f}$, то соответствующая статистическая сумма

$$Z_{\mathbf{f}}=(8\pi^2)^{-1}\int\ldots\int\exp\left(\frac{\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}-E}{kT}\right)d\{\mathbf{l}\}\tag{8.6}$$

представляет собой аналог конфигурационного интеграла статистической механики для изотермически-изобарической системы из n частиц. Очевидно, что

$$Z_{\mathbf{f}}=\int\tilde{Z}_{\mathbf{r}}\exp\left(\frac{\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}}{kT}\right)d\mathbf{r}.\tag{8.7}$$

При $\mathbf{f}=0$ имеем $Z_{\mathbf{f}}=Z$.

Учитывая, что интеграл (8.2) соответствует конфигурационному интегралу для канонического ансамбля, мы можем записать свободную энергию Гельмгольца для цепи с вектором длины $\mathbf{r}$ в виде

$$F_{\mathbf{r}} = A(T) - kT \ln \tilde{Z}_{\mathbf{r}}, \tag{8.8}$$

где $A(T)$ — функция температуры. Отсюда следует, что средняя стягивающая сила, действующая на концы цепи, фиксированные на расстоянии $\mathbf{r}$ друг от друга, равна

$$\langle \mathbf{f} \rangle = \operatorname{grad} F_{\mathbf{r}} = -kT \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}_{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{r}} \right)_T. \tag{8.9}$$

Поскольку $Z_{\mathbf{r}}$ сферически симметрична, эта средняя сила параллельна вектору $\mathbf{r}$ и обратна ему по знаку.

Если на цепь действует постоянная внешняя сила $\mathbf{f}$, то среднее значение вектора $\mathbf{r}$ равно

$$\langle \mathbf{r} \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\mathbf{f}}}{\partial \mathbf{f}} \right)_T. \tag{8.10}$$

Соотношения (8.9) и (8.10) напоминают аналогичные статистико-термодинамические соотношения между p и V, которые заменяют $\mathbf{f}$ и $\mathbf{r}$ соответственно.

§ 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕКТОРА ДЛИНЫ ЦЕПИ И ЕГО ФУРЬЕ-ОБРАЗ

Функция распределения для вектора длины цепи $\mathbf{r}$ имеет вид

$$W(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{Z}_{\mathbf{r}}}{Z}, \tag{8.11}$$

как это сразу следует из определения конфигурационных статистических сумм или конфигурационных интегралов [2]. Более строго для цепи, подвергающейся действию силы $\mathbf{f}$, функция распределения равна

$$W_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) = \tilde{Z}_{\mathbf{r}} \exp\left(\frac{\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}}{kT} \right) \Big/ Z_{\mathbf{f}}. \tag{8.12}$$

Чтобы реализовать все преимущества наиболее важных из этих соотношений, необходимо вычислить $\tilde{Z}_{\mathbf{r}}$ в замкнутой форме. Однако в общем случае этот конфигурационный интеграл не удается строго вычислить. Он получен в конечном виде лишь для свободно-сочлененной цепи, и даже для этой элементарной модели $\tilde{Z}_{\mathbf{r}}$ имеет весьма сложный вид (см. ниже). В то же время, как будет видно из дальнейшего, значительно легче рационализировать выражение $Z_{\mathbf{f}}$.

Определим фурье-образ $G(\mathbf{q})$ функции $W(\mathbf{r})$ в виде

$$G(\mathbf{q}) = \int \exp(\tilde{i}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\, W(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{8.13}$$

или

$$G(\mathbf{q}) = (8\pi^2 Z)^{-1} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp(\tilde{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\, d\{\mathbf{l}\}, \qquad (8.14)$$

где $\tilde{i} = \sqrt{-1}$. Если положить $\tilde{i}\mathbf{q}$ равным $\mathbf{f}/kT$, то, согласно (8.6) и (8.14), получим

$$Z_{\mathrm{f}} = ZG\left(-\frac{\tilde{i}\mathbf{f}}{kT}\right), \qquad (8.15)$$

т. е. Z_{f}/Z и $W(\mathbf{r})$ связаны преобразованием Фурье.

Поскольку $W(\mathbf{r})$ сферически симметрично, выражение (8.13) принимает вид

$$G(\mathbf{q}) = \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \exp(\tilde{i}qr\cos\chi)\, W(\mathbf{r})\, 2\pi r^2 \sin\chi\, d\chi\, dr,$$

где χ — угол между $\mathbf{r}$ и $\mathbf{q}$, а r и q — скалярные значения этих векторов. Интегрирование по χ дает

$$G(\mathbf{q}) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 W(\mathbf{r})\, (qr)^{-1} \sin(qr)\, dr. \qquad (8.16)$$

Разлагая $\sin(qr)$ в ряд, получаем ряд из четных моментов распределения $W(\mathbf{r})$ [1])

$$G(\mathbf{q}) = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{q^2r^2}{3!} + \frac{q^4r^4}{5!} - \ldots\right) 4\pi r^2 W(\mathbf{r})\, dr =$$

$$= 1 - \frac{\langle r^2\rangle_0}{3!} q^2 + \frac{\langle r^4\rangle_0}{5!} q^4 - \frac{\langle r^6\rangle_0}{7!} q^6 + \ldots . \qquad (8.17)$$

Следуя Нагаи [3], выделим из ряда (8.17) множитель $\exp(-q^2 \times \langle r^2\rangle_0/6)$ и представим $G(\mathbf{q})$ в виде [2])

$$G(\mathbf{q}) = \exp(-v)\,[1 + g_2(2v) + g_4(2v)^2 + \ldots], \qquad (8.18)$$

---

[1]) Индекс нуль у $\langle r^2\rangle$ и высших четных моментов $\mathbf{r}$ здесь и во всем этом параграфе не обязателен, если, как было принято ранее, этот индекс обозначает, что цепь не возмущена взаимодействиями, связанными в основном с эффектом исключенного объема. Результаты настоящего параграфа применимы к любому сферически симметричному распределению, включая распределения, возмущенные такими взаимодействиями. Здесь однако индекс нуль означает отсутствие силы $\mathbf{f}$, действующей на концы цепи, и указывает необходимые условия для определения моментов, появляющихся в (8.17) и последующих выражениях. В дальнейших параграфах этой главы, например при рассмотрении свободно-сочлененной цепи, все конфигурации которой имеют одинаковую энергию, мы будем предполагать, что возмущения внутримолекулярными взаимодействиями отсутствуют.

[2]) Эта процедура несколько отличается от предложенной Нагаи [3], так как у нас в экспоненте, а следовательно, и в (8.19) стоит величина $\langle r^2\rangle_0$ *для цепи длиной n*. Нагаи вместо $\langle r^2\rangle_0$ использует величину $\langle r^2\rangle_* = n\,(\langle r^2\rangle_0/n)_{n\to\infty}$

где для удобства вместо q^2 мы ввели переменную

$$v = \frac{q^2 \langle r^2 \rangle_0}{6}. \tag{8.19}$$

Коэффициенты g_2, g_4 и т. д. можно найти, если разложить экспоненту в (8.18) в ряд, перемножить ряды и сравнить результаты с выражением (8.17). Определенные таким путем коэффициенты следующим образом связаны с четными моментами распределения:

$$\begin{aligned} g_2 &= 0, \\ g_4 &= -\frac{1}{2!2^2}\left(1 - \frac{3\langle r^4\rangle_0}{5\langle r^2\rangle_0^2}\right) = -\frac{1}{2^2}\frac{\Delta_4}{2!}, \\ g_6 &= -\frac{1}{3!2^3}\left[3\left(1 - \frac{3\langle r^4\rangle_0}{5\langle r^2\rangle_0^2}\right) - \left(1 - \frac{3^2\langle r^6\rangle_0}{5\cdot 7\langle r^2\rangle_0^3}\right)\right] = -\frac{1}{2^3}\left(\frac{\Delta_4}{2!} - \frac{\Delta_6}{3!}\right), \\ g_8 &= -\frac{1}{2^4}\left(\frac{\Delta_4}{2!2!} - \frac{\Delta_6}{3!} + \frac{\Delta_8}{4!}\right) \text{ и т. д.,} \end{aligned} \tag{8.20}$$

или

$$g_{2p} = 2^{-p}\left\{-\frac{\Delta_4}{2!\,(p-2)!} + \frac{\Delta_6}{3!\,(p-3)!} - \ldots \frac{(-1)^{p-1}}{p!}\Delta_{2p}\right\}, \tag{8.21}$$

где

$$\Delta_{2p} = 1 - \left[\frac{3^p}{3\cdot 5\cdot 7\ldots(2p+1)}\right]\frac{\langle r^{2p}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^p}, \qquad p > 0. \tag{8.22}$$

Легко показать, что для гауссова распределения $W(\mathbf{r})$ величины Δ_{2p} равны нулю. При этом g_{2p} обращаются в нуль для всех $p > 0$, и $G(\mathbf{q})$ также оказывается гауссовой функцией. Это предельный случай для цепей с достаточно большим n. Для цепей конечной длины ряд (8.18) можно использовать в качестве меры отклонения фурье-образа $G(\mathbf{q})$ функции распределения $W(\mathbf{r})$ от гауссовой формы.

Применение к (8.13) интегральной теоремы Фурье дает

$$W(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3}\int G(\mathbf{q})\exp(-\tilde{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\,d\mathbf{q}, \tag{8.23}$$

или

$$W(\mathbf{r}) = (2\pi^2)^{-1}\int_0^\infty G(\mathbf{q})\,(qr)^{-1}\sin(qr)\,q^2\,dq. \tag{8.24}$$

и исходит из предположения, что $\langle r^2\rangle_0$ линейно зависит от n, т. е. что для конечных цепей можно положить $\langle r^2\rangle_0 = \text{const} + n\,(\langle r^2\rangle_0/n)_\infty$. Это справедливо для достаточно длинных цепей [4], однако может не выполняться для малых n (см. ниже). Мы обходимся без такого предположения. Поэтому наше определение коэффициентов ряда (8.18) [см. (8.20) и (8.21)] несколько отличается от определения Нагаи [3]. Полученные здесь выражения являются общими и не содержат никаких предположений о зависимости моментов от длины цепи.

Подставляя ряд (8.18) в формулу (8.24) и проводя интегрирование, получаем

$$\begin{aligned}\mathscr{W}(\rho) = \pi^{-3/2}[(1+3\cdot 5g_4+3\cdot 5\cdot 7g_6+\ldots)-\\ -(1+5\cdot 7g_4+5\cdot 7\cdot 9g_6+\ldots)\rho^2+\\ +(1+7\cdot 9g_4+7\cdot 9\cdot 11g_6+\ldots)\frac{\rho^4}{2!}-\\ -(1+9\cdot 11g_4+9\cdot 11\cdot 13g_6+\ldots)\frac{\rho^6}{3!}+\ldots\Big],\end{aligned} \quad (8.25)$$

где $\rho^2 = 3r^2/2\langle r^2\rangle_0$, а

$$\mathscr{W}(\rho) = \left(\frac{2\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^{3/2} W(\mathbf{r}) \quad (8.26)$$

есть функция распределения для вектора $\boldsymbol{\rho}$, направленного по $\mathbf{r}$ и имеющего величину ρ.

Как показал Нагаи [3], функция распределения $\mathscr{W}(\rho)$, связанная с $W(\mathbf{r})$ соотношением (8.26), может быть преобразована к виду

$$\begin{aligned}\mathscr{W}(\rho) = \pi^{-3/2}\exp(-\rho^2)[(1+3\cdot 5g_4+3\cdot 5\cdot 7g_6+3\cdot 5\cdot 7\cdot 9g_8+\ldots)-\\ -(20g_4+210g_6+2520g_8+34650g_{10}+\ldots)\rho^2+\\ +(4g_4+84g_6+1512g_8+\ldots)\rho^4-(8g_6+288g_8+\ldots)\rho^6+\ldots].\end{aligned} \quad (8.27)$$

Джерниган [5] получил это выражение более простым путем, воспользовавшись методом, развитым Градом [6] для решения больцмановского уравнения переноса, и разложив $\mathscr{W}$ (ρ) по полиномам Эрмита. Этот способ представления $\mathscr{W}$ ($\boldsymbol{\rho}$) в виде (8.27) рассмотрен в приложении Д.

Соотношения (8.16) — (8.27), полученные выше, весьма общи; они справедливы для любой сферически симметричной функции распределения $W(\mathbf{r})$. Они могут быть даже слишком общими для нахождения распределения вектора $\mathbf{r}$ в конкретной цепной молекуле. Форма распределения должна входить лишь через его моменты. Может оказаться, что число необходимых для адекватного описания моментов чрезмерно велико; мы специально рассмотрим этот вопрос в § 6.

Нагаи [7] привел соображения, согласно которым для любых цепных молекул при больших n величина g_4 в формуле (8.27), дающей распределение вектора длины цепи $\mathbf{r}$, имеет порядок $1/n$, величины g_6 и g_8 порядка $1/n^2$ и т. д. При этом связи в цепи могут быть как угодно коррелированы при условии, что интервал корреляции конечен. Грубо говоря, достаточным условием для указанной асимптотической зависимости коэффициентов g от степеней $1/n$ является конечная гибкость цепи. Отсюда следует, что для достаточно длинных цепей при таких растяжениях, что $\rho^2 < O(n)$, т. е. $r \ll r_{\text{макс}}$, все члены

ряда (8.27), кроме единицы, обращаются в нуль. В этом пределе $\mathcal{W}(\rho)$, а также $W(\mathbf{r})$ сводятся к гауссовым функциям распределения, что строго подтверждает предположения, сделанные в гл. 1 (стр. 20). Другие доказательства того, что в пределе $n \to \infty$ $W(\mathbf{r})$ стремится к гауссовой функции, даны Мораном [8] и Ченом [9].

В случае конечных цепей ряд (8.27) дает отклонение функции распределения от гауссовой функции $\pi^{-3/2}\exp(-\rho^2)$, выраженное через моменты, входящие в величины g. Может оказаться, что даже при малом растяжении цепи, когда можно пренебречь членами ρ^2, ρ^4 и т. д., для определения отличной от единицы части первого члена

$$3\cdot 5 g_4 + 3\cdot 5\cdot 7 g_6 + \ldots$$

необходимо вычислить большое число моментов. (Коэффициент g_4 всегда отрицателен, однако остальные коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными, см. ниже.) Для больших растяжений становятся существенными и другие члены. В общем случае нельзя гарантировать, что можно обрезать ряды при степенях ρ^2 на первом или втором члене. Каждый частный случай следует анализировать независимо. Более детальный анализ разложения Нагаи (8.27) дан в § 6.

§ 3. СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННАЯ ЦЕПЬ: СТРОГОЕ РАССМОТРЕНИЕ [2, 10, 11]

Для гипотетической свободно-сочлененной цепи с фиксированными длинами связей и произвольными валентными углами энергии всех конфигураций одинаковы. При этом фурье-образ (8.14) функции распределения $W(\mathbf{r})$ вектора длины цепи принимает вид

$$G(\mathbf{q}) = (8\pi^2 Z)^{-1} \int \ldots \int \exp\left(i\mathbf{q}\cdot\sum \mathbf{l}_i\right) d\mathbf{l}_1 \ldots d\mathbf{l}_n, \quad (8.28)$$

$$G(\mathbf{q}) = (4\pi)^{-n} \prod_i \int \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{l}_i)\, d\mathbf{l}_i = \prod_i (q l_i)^{-1} \sin(q l_i). \quad (8.29)$$

В дальнейшем будем предполагать, что все связи имеют одинаковую длину l; тогда

$$G(\mathbf{q}) = \left[\frac{\sin(ql)}{ql}\right]^n, \quad (8.30)$$

или

$$G(\mathbf{q}) = 1 - \frac{n}{3!} l^2 q^2 + \left[\frac{n(n-1)}{2(3!)^2} + \frac{n}{5!}\right] l^4 q^4 - \\ - \left[\frac{n(n-1)(n-2)}{3!(3!)^3} + \frac{n(n-1)}{3!\,5!} + \frac{n}{7!}\right] l^6 q^6 + \ldots . \quad (8.31)$$

Сравнивая (8.17) с этим рядом, включающим дополнительные члены, получаем

$$\begin{aligned}
\langle r^2\rangle_0 &= nl^2,\\
\langle r^4\rangle_0 &= \left[\frac{5}{3}n(n-1)+n\right]l^4,\\
\langle r^6\rangle_0 &= \left[\frac{35}{9}n(n-1)(n-2)+7n(n-1)+n\right]l^6,\\
\langle r^8\rangle_0 &= \left[\frac{35}{3}n(n-1)(n-2)(n-3)+42n(n-1)(n-2)+\right.\\
&\quad\left.+\frac{123}{5}n(n-1)+n\right]l^8,\\
\langle r^{10}\rangle_0 &= \left[\frac{385}{9}n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)+\right.\\
&\quad+\frac{770}{3}n(n-1)(n-2)(n-3)+\\
&\quad\left.+341n(n-1)(n-2)+\frac{253}{3}n(n-1)+n\right]l^{10}
\end{aligned} \tag{8.32}$$

и т. д. для более высоких моментов.

Применение интегральной теоремы Фурье (8.23) или (8.24) к функции $G(\mathbf{q})$, выраженной в виде (8.30), дает

$$W(\mathbf{r})=(2\pi^2 r)^{-1}\int_0^\infty \sin(qr)\left[\frac{\sin(ql)}{ql}\right]^n q\,dq. \tag{8.33}$$

Это точное выражение для свободно-сочлененной цепи было получено Рэлеем [10] в его классических исследованиях случайных блужданий. Вывод этого выражения на основе метода Маркова с применением δ-функций и их представления в виде интегралов Дирихле дал Чандрасекар [2, 11].

Если n велико, то часть подынтегрального выражения в (8.33), заключенная в квадратные скобки, может быть приближенно представлена в виде

$$\left[\frac{\sin(ql)}{ql}\right]^n=\left[1-\frac{1}{3!}(ql)^2+\ldots\right]^n\approx\exp\left(-\frac{nq^2l^2}{6}\right). \tag{8.34}$$

Подставляя эту экспоненту в (8.33), получаем

$$\lim_{n\to\infty}W(\mathbf{r})=(2\pi^2 r)^{-1}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{nq^2l^2}{6}\right)\sin(qr)\,q\,dq$$

и после интегрирования по частям [2]

$$\lim_{n\to\infty}W(\mathbf{r})=\left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right). \tag{8.35}$$

Критический анализ выражения (8.33) показывает, что этот результат справедлив лишь в том случае, если r значительно меньше, чем nl. Необходимость такого ограничения очевидна: r не может быть больше nl, и, действительно, интеграл в строгом выражении (8.33) при $r \gg nl$ равен нулю. Выражение (8.35) представляет собой гауссово распределение, записанное выше в виде (1.7), а также в виде (8.27) для предельного случая $n \to \infty$. Соответствие основано на том, что для свободно-сочлененных цепей, анализом которых мы здесь ограничиваемся, $\langle r^2 \rangle_0 = nl^2$. Проведенное рассмотрение строго доказывает, что в специальном случае свободно-сочлененных цепей функция распределения гауссова, если, конечно, $n \gg 1$ и r значительно меньше, чем nl.

Для конечных цепей интегрирование выражения (8.33) весьма утомительно во всех случаях, за исключением случаев очень малых значений n. Интегралы для $n = 3$, 4 и 6 были получены Рэлеем [10]. Для $n = 2$, 3 и 4 (см. приложение Е) интегралы можно кратко представить в виде

$$W_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi l^2 r}, \qquad 0 < \frac{r}{l} < 2, \tag{8.36}$$

$$\left.\begin{aligned} W_3(\mathbf{r}) &= \frac{1}{8\pi l^3}, & 0 \leqslant \frac{r}{l} \leqslant 1,\\ W_3(\mathbf{r}) &= (16\pi l^2 r)^{-1}\left(3 - \frac{r}{l}\right), & 1 \leqslant \frac{r}{l} < 3, \end{aligned}\right\} \tag{8.37}$$

$$\left.\begin{aligned} W_4(\mathbf{r}) &= (64\pi l^3)^{-1}\left(8 - \frac{3r}{l}\right), & 0 \leqslant \frac{r}{l} \leqslant 2,\\ W_4(\mathbf{r}) &= (64\pi l^2 r)^{-1}\left(4 - \frac{r}{l}\right)^2, & 2 \leqslant \frac{r}{l} < 4, \end{aligned}\right\} \tag{8.38}$$

где $W_n(\mathbf{r}) = 0$ вне указанных в каждом случае областей.

Интеграл выражения (8.33) для любых значений n имеет весьма громоздкий вид

$$W_n(\mathbf{r}) = (8\pi r l^2)^{-1} n(n-1) \sum_{t=0}^{\tau} \frac{(-1)^t}{t!\,(n-t)!} \left[\frac{n-(r/l)-2t}{2}\right]^{n-2}, \tag{8.39}$$

где

$$\frac{(n - r/l)}{2} - 1 \leqslant \tau < \frac{n - r/l}{2}. \tag{8.40}$$

Выражение (8.39) получил Трелоар [13, 14]; он вывел его другим методом. Основываясь на том обстоятельстве, что компоненты системы случайно направленных единичных векторов равномерно распределены в интервале от -1 до $+1$, Трелоар применил теорию случайного выбора, развитую Холлом [15] и Ирвином [16]. Как отметил Волькенштейн [2], для малых значений n результаты Трелоара эквивалентны полученным ранее Рэлеем путем интегрирования (8.33).

Доказательство того, что (8.39) является общим решением (8.33), дано в приложении Е.

Результат Трелоара наиболее полезен для малых значений n. Для больших n удобнее находить функцию распределения путем численной оценки интеграла (8.33) с помощью цифровых вычислительных машин. Полученные таким путем результаты представлены на фиг. 83—88. Мы отложим их анализ до обсуждения приближенных функций распределения.

§ 4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННОЙ ЦЕПИ

Точное распределение $\mathbf{r}$ для свободно-сочлененной цепи не приводится к простому математическому выражению, а приближенное гауссово распределение, хотя и правильно описывает асимптотическое поведение достаточно длинных цепей при малых растяжениях ($r \ll nl$), дает ненулевую вероятность $W(\mathbf{r})$ при $r > nl$. Функция распределения, которую мы выведем ниже, не имеет такого недостатка, т. е., как и требуется, она обращается в нуль при $r \geqslant nl$.

Мы приведем два вывода. Оба они дают одинаковые результаты. Первый основан на хорошо известном методе статистической механики, впервые примененном к свободно-сочлененным цепям Куном и Грюном [17, 18]; во втором применяются метод Джеймса и Гута [19]. Оба эти вывода в первоначальном виде содержат ошибки, которые мы здесь исправим. Полученную таким путем функцию распределения удобно представить через обратную функцию Ланжевена от параметра растяжения r/nl, поэтому это распределение обычно называют ланжевеновым распределением или обратным ланжевеновым распределением. Однако такое определение может ввести в заблуждение. Поэтому мы будем пользоваться термином «$\mathcal{L}^*$-распределение», который ассоциируется с принятым ранее, но не может быть неверно интерпретирован.

В теории Куна и Грюна [17, 18] n связей, составляющих свободно-сочлененную цепь, проецируют на *произвольную* ось, которую мы назовем осью X лабораторной декартовой системы координат. Пусть n_j обозначает число связей, проекции на ось X которых лежат между l_{xj} и $l_{xj} + \delta l_{xj}$. Легко показать, что в отсутствие ограничений (например, силы, действующей на концы цепи, взаимодействий дальнего порядка между удаленными сегментами и т. п.) плотность вероятности проекций является постоянной величиной во всем допустимом интервале $-l \leqslant l_{xj} \leqslant l$. Поэтому априорная вероятность того, что проекция связи лежит в интервале от l_{xj} до $l_{xj} + \delta l_{xj}$, равна $\delta l_{xj}/2l$. Набор чисел $\{n\} = n_1, n_2, \ldots, n_j \ldots$ для всех интервалов ориентаций полностью определяет распределение. Статистический вес $\Omega_{\{n\}}$ такого распределения для свободной цепи представляется произведением априорных вероятностей для отдельных связей и чис-

лом перестановок связей между состояниями 1, 2 и т. д.

$$\Omega_{\{n\}} = n! \prod_j \frac{(\delta l_{xj}/2l)^{n_j}}{n_j!}. \qquad (8.41)$$

Для цепи из n связей с проекцией x набор чисел $\{n\}$ должен удовлетворять следующим условиям:

$$\sum_j n_j = n, \qquad (8.42)$$

$$\sum_j n_j l_{xj} = x. \qquad (8.43)$$

Полный статистический вес $\Omega(x)$ всех распределений, для которых проекция $\mathbf{r}$ на ось x лежит в интервале от x до $x+\delta x$, определяется как сумма всех $\Omega_{\{n\}}$, для которых выполняются указанные условия. Таким образом, формально мы имеем

$$\Omega(x) = \sum_{\{n\}} n! \prod_j \frac{(\delta l_{xj}/2l)^{n_j}}{n_j!}, \qquad (8.44)$$

причем суммирование проводится по всем распределениям, совместимым с условиями (8.42) и (8.43).

Если n достаточно велико, то можно обойти сложность такого суммирования путем замены всей суммы ее наибольшим членом. Это обычный прием в случае макроскопических статистических систем, содержащих 10^{20} или более элементов. Разумеется, наибольший член составляет лишь незначительную часть всей суммы, однако оказывается, что он достаточно хорошо описывает средние свойства системы, причем в пределе $n \to \infty$ результаты становятся точными. Применимость такого подхода к цепи, содержащей всего несколько тысяч связей, является отдельным вопросом. Несомненно, такая система недостаточно велика, чтобы применять к ней законы больших чисел, на которых основан метод наибольшего члена. Можно лишь надеяться, что применяемое ниже приближение Стирлинга компенсирует ошибку, обусловленную незаконным использованием метода наибольшего члена для рассматриваемой системы, однако проанализировать результат наложения противоположных ошибок от этих двух источников достаточно сложно. Поэтому мы будем пользоваться методом наибольшего члена с некоторой осторожностью.

Полагая, что $\Omega(x)$ заменяется наибольшим членом суммы (8.44), имеем

$$\Omega(x) = n! \prod_j \frac{(\delta l_{xj}/2l)^{n_j}}{n_j!}, \qquad (8.45)$$

где теперь n_j относится к наиболее вероятному распределению. Воспользуемся для всех факториалов приближением Стирлинга; это

также справедливо лишь в том случае, если $n_j \gg 1$ при всех j, что, очевидно, не выполняется. Тогда

$$\ln \Omega(x) = \sum_j n_j \left[\left(\frac{\ln \delta l_{xj}}{2l} \right) - \ln \left(\frac{n_j}{n} \right) \right]. \tag{8.46}$$

Остается найти наиболее вероятное распределение. Мы применим для этой цели стандартный метод множителей Лагранжа. Дифференцируя выражения (8.46), (8.42) и (8.43), имеем

$$d \ln \Omega(x) = \sum_j \left[\ln \left(\frac{\delta l_{xi}}{2l} \right) - \ln n_j \right] dn_j, \tag{8.47}$$

$$dn = \sum_j dn_j, \tag{8.48}$$

$$dx = \sum_j l_{xj}\, dn_j. \tag{8.49}$$

Приравняв каждое из этих дифференциальных выражений нулю, умножив (8.48) и (8.49) на произвольные множители α и β/l соответственно и объединив полученные выражения, получим

$$\ln n_j - \ln \left(\frac{\delta l_{xj}}{2l} \right) - \alpha - \frac{\beta l_{xj}}{l} = 0,$$

или

$$n_j = \exp(\alpha) \exp\left(\frac{\beta l_{xj}}{l} \right) (2l)^{-1}\, \delta l_{xj}, \tag{8.50}$$

где α и β — множители Лагранжа, которые нужно определить.

Условие (8.42) требует, чтобы

$$\exp(-\alpha) = (2nl)^{-1} \int_{-l}^{l} \exp\left(\frac{\beta l_x}{l} \right) dl_x = (n\beta)^{-1} \operatorname{sh} \beta, \tag{8.51}$$

где суммирование в (8.42) заменено интегрированием по l_x. Аналогично из (8.43) имеем

$$x = (2l)^{-1} \exp(\alpha) \int_{-l}^{l} \left(\frac{\beta l_x}{l} \right) l_x\, dl_x.$$

Подставляя сюда $\exp(\alpha)$ из (8.51) и проводя интегрирование, получаем

$$x = nl\mathcal{L}(\beta), \tag{8.52}$$

где $\mathcal{L}(\beta)$ — функция Ланжевена, определяемая выражением

$$\mathcal{L}(\beta) = \operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} = \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \ldots . \tag{8.53}$$

Выражение (8.52) можно переписать в виде

$$\beta = \mathcal{L}^* \left(\frac{x}{nl}\right), \tag{8.54}$$

где $\mathcal{L}^*$ — обратная функция Ланжевена. Параметры α и β определяются выражениями (8.51) и (8.54).

Согласно (8.50) и (8.51), имеем

$$n_j = \left(\frac{n\beta}{\operatorname{sh}\beta}\right) \exp\left(\frac{\beta l_{xj}}{l}\right) (2l)^{-1}\, \delta l_{xj}, \tag{8.55}$$

что после подстановки в (8.46) дает

$$\ln \Omega(x) = \sum_j n_j \left[\ln(\beta^{-1} \operatorname{sh}\beta) - \frac{\beta l_{xj}}{l}\right] = n \ln(\beta^{-1} \operatorname{sh}\beta) - \frac{\beta x}{l}. \tag{8.56}$$

Поскольку вероятность $w(x)\,\delta x$ того, что проекция вектора длины цепи $\mathbf{r}$ на произвольную ось лежит в пределах от x до $x+\delta x$, пропорциональна $\Omega(x)$, можно принять

$$w(x) = cl^{-1} (\beta^{-1} \operatorname{sh}\beta)^n \exp\left(-\frac{\beta x}{l}\right), \tag{8.57}$$

где c — численная постоянная, введенная для нормировки $w(x)$.

В первоначальном выводе Куна и Грюна [17, 18] в качестве «произвольной» оси выбрано направление вектора длины цепи $\mathbf{r}$, поэтому у них в выражения (8.54) — (8.57) входит r вместо x. Однако вектор расстояния между концами цепи не является произвольной осью. Компоненты $\mathbf{r}$, перпендикулярные этой оси, всегда равны нулю, так что такая ось оказывается выделенной. Сумма проекций всех связей на произвольную ось в общем случае должна быть меньше r. Отождествление произвольной оси с вектором длины цепи $\mathbf{r}$ вносит ошибку в рассмотрение Куна и Грюна [17, 18]; эта ошибка сохранилась и в последующих изложениях [2, 14].

Метод, предложенный Трелоаром [13] в другой связи, позволяет получить из $w(x)$ вероятность $4\pi r^2 W(\mathbf{r})$ того, что амплитуда $r = |\mathbf{r}|$ вектора $\mathbf{r}$ имеет заданное значение независимо от направления вектора. Рассмотрим систему из большего числа одинаковых цепей со статистически распределенными конфигурациями и выделим цепи, концы которых находятся на расстояниях от r до $r + dr$. Векторы $\mathbf{r}$ этих цепей равномерно распределены по всем направлениям в пространстве, поэтому их проекции x на произвольную ось распределены с равной вероятностью во всем интервале $-r \leqslant x \leqslant r$. Отсюда следует, что уменьшение $w(x)$ с ростом x дает меру вклада цепей, длина которых $r = x$. Действительно, цепи длиной от r до $r + dr$ дают вклад, равный $4\pi r^2 W(\mathbf{r})\, dr\, dx/2r$ в долю $w(x)\, dx$ цепей с компонентами от x до $x + dx$, тогда и только тогда, когда $r > x$. Следовательно,

$$-\left(\frac{dw(x)}{dx}\right)_{x=r} = 2\pi r W(\mathbf{r}). \tag{8.58}$$

Рассматривая $w(x)$ как функцию β и x, в соответствии с (8.57) имеем

$$W(\mathbf{r}) = -(2\pi r)^{-1}\left[\left(\frac{\partial w(x)}{\partial\beta}\right)\left(\frac{d\beta}{dx}\right) + \left(\frac{\partial w(x)}{\partial x}\right)\right]_{x=r}.$$

Как видно из (8.57) и (8.54), $\partial w(x)/\partial\beta = 0$, поэтому

$$W(\mathbf{r}) = -(2\pi r)^{-1}\left(\frac{\partial w(x)}{\partial x}\right)_{x=r}. \tag{8.59}$$

Следовательно,

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{A\beta}{rl^2}\right)(\beta^{-1}\operatorname{sh}\beta)^n \exp\left(-\frac{\beta r}{l}\right), \tag{8.60}$$

где $A = c/2\pi$ и β [см. (8.54)] теперь определяется выражением

$$\beta = \mathcal{L}^*\left(\frac{r}{nl}\right), \tag{8.61}$$

или

$$\beta = 3\left(\frac{r}{nl}\right) + \frac{9}{5}\left(\frac{r}{nl}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^5 + \ldots. \tag{8.62}$$

Рассмотрим теперь другой вывод [18, 19] функции распределения (8.60). Пусть один конец свободно-сочлененной цепи фиксирован, а на другой действует сила $\mathbf{f}$. Тогда *средняя* длина цепи определяется выражением (8.10). Рассматривая среднюю компоненту x вектора длины цепи в направлении приложенной силы $\mathbf{f}$, можно представить (8.10) в виде

$$\langle x\rangle = kT\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathbf{f}}}{\partial f}\right)_T. \tag{8.63}$$

Согласно (8.15) и (8.30),

$$Z_{\mathbf{f}} = Z\left[\frac{\operatorname{sh}(fl/kT)}{fl/kT}\right]^n. \tag{8.64}$$

Дифференцируя (8.64) и подставляя в (8.63), получаем

$$\langle x\rangle = nl\mathcal{L}\left(\frac{fl}{kT}\right). \tag{8.65}$$

Более интересна, однако, не зависимость $\langle x\rangle$ от f, а зависимость $\langle f\rangle$ от x. Если флуктуациями около средних значений можно пренебречь (т. е. если n очень велико и r/nl значительно меньше единицы), то можно опустить обозначения средних, и тогда (8.65) преобразуется к виду

$$f = \left(\frac{kT}{l}\right)\mathcal{L}^*\left(\frac{x}{nl}\right). \tag{8.66}$$

Работа растяжения цепи до длины x в направлении силы равна

$$\left(\frac{kT}{l}\right)\int_0^x \mathcal{L}^*\left(\frac{x'}{nl}\right)dx'.$$

Вероятность растяжения x, которая должна быть пропорциональна больцмановской экспоненте от этой энергии, равна [18]

$$w(x) = \left(\frac{c}{l}\right) \exp\left[-l^{-1} \int_0^x \mathscr{L}^* \left(\frac{x'}{nl}\right) dx'\right]. \tag{8.67}$$

Можно преобразовать экспоненту к виду

$$-n \int_0^\beta \left(\frac{1}{\beta'} - \beta' \operatorname{csch}^2 \beta'\right) d\beta',$$

что после интегрирования дает

$$n \ln\left(\frac{\operatorname{sh}\beta}{\beta}\right) - \left(\frac{\beta x}{l}\right),$$

где $\beta = \mathscr{L}^* (x/nl)$. Подстановка этого выражения в экспоненту (8.67) приводит к выражению (8.57), полученному с помощью другого метода. Повторяя примененную выше аргументацию, очевидно, можно для функции распределения вместо (8.60) получить выражение

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{A}{rl^2}\right) \mathscr{L}^* \left(\frac{r}{nl}\right) \exp\left[-l^{-1} \int_0^r \mathscr{L}^* \left(\frac{r'}{nl}\right) dr'\right]. \tag{8.68}$$

Выражение (8.65) является строгим выражением, определяющим среднее *смещение* $\langle x \rangle$ как функцию f/kT. Обратное ему выражение (8.66), которым мы воспользовались при рассмотренном выше выводе, дает среднюю *силу* как функцию фиксированного смещения x. Такая перестановка средних, вообще говоря, не законна. Можно показать [20], что возникающая ошибка соответствует ошибке при замене среднего значения $\langle x \rangle$ для цепи, на которую действует сила f, на наиболее вероятное значение x. В пределе $n \to \infty$ эти величины совпадают, так что замена их друг другом не вносит ошибки. Однако для конечных цепей эта операция несправедлива, что делает рассмотрение не строгим.

Поскольку полученные при таком выводе результаты полностью совпадают с результатами, найденными предыдущим методом, очевидно, что примененное здесь приближение соответствует двум приближениям предыдущего метода, т. е. замене статистической суммы ее наибольшим членом и применению приближения Стирлинга для факториалов.

Функция распределения Куна и Грюна [17, 18], которая при описанном выше подходе в течение длительного времени считалась правильным результатом, получается из (8.57) путем незаконной замены x на r и введения нормировочного множителя A':

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{A'}{l^3}\right) (\beta^{-1} \operatorname{sh}\beta)^n \exp\left(\frac{-\beta r}{l}\right); \tag{8.69}$$

здесь β определяется выражением (8.61). Тот же результат можно получить другим путем, также пользуясь незаконным отождествлением x с r в выражении (8.67). Правильный результат (8.60) или (8.68) отличается от (8.69) лишь множителем $\beta l/r$; численные постоянные A' и A, конечно, также различны. При малых растяжениях $\beta l/r \approx 3/n$ [см. (8.62)] и оба выражения становятся эквивалентными. При больших растяжениях β растет значительно быстрее, чем r; это следует из поведения функции Ланжевена или из разложения (8.62). Когда r/nl приближается к единице, различие между обоими результатами становится заметным.

Выражение (8.68) позволяет представить полученные результаты в виде рядов. Подставляя разложение (8.62) для $\mathscr{L}^*$ (r/nl) в (8.68), получаем

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{3A}{nl^3}\right)\left[1+\frac{3}{5}\left(\frac{r}{nl}\right)^2+\frac{99}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^4+\ldots\right]\times$$
$$\times \exp\left\{-\left(\frac{3}{2nl^2}\right)r^2\left[1+\frac{3}{10}\left(\frac{r}{nl}\right)^2+\frac{33}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^4+\ldots\right]\right\}. \quad (8.70)$$

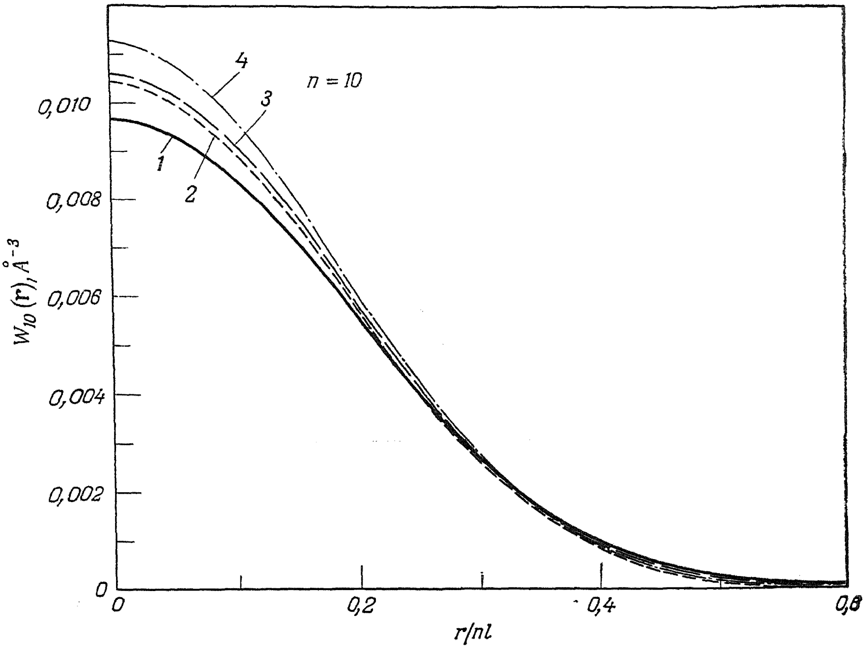
При малых значениях r по сравнению с максимальным растяжением nl это выражение сводится к гауссовой функции. Оба ряда в (8.70) быстро сходятся при $r/nl < 1/2$.

Функция распределения $\mathscr{L}^*$, определяемая выражением (8.60) или (8.68), обращается в нуль при $r/nl > 1$, как это и должно быть. Распределение Куна и Грюна (8.69) ведет себя таким же образом. Как уже указывалось, оба вывода, приводящие к функциям (8.60) и (8.68), содержат приближения, так что результаты строги лишь в пределе $n \to \infty$. На основе математического анализа трудно оценить степень нестрогости результатов для конечных цепей. Поэтому мы сравним численные результаты, полученные на основе этих приближенных выражений, с результатами, даваемыми строгими формулами (8.33) и (8.39).

На фиг. 83 приведена функция распределения $W_{10}(\mathbf{r})$ для свободно-сочлененной цепи из десяти связей ($n = 10$) единичной длины. Четыре кривые рассчитаны [5, 21] с помощью различных приведенных выше выражений. Такой способ представления функции распределения удобен для области малых растяжений. В этом случае наилучшим приближением к точному распределению, рассчитанному по формулам (8.33) или (8.39), оказывается гауссово распределение. $\mathscr{L}^*$-распределение в исправленной форме (8.60) или (8.68) лежит в этой области несколько выше гауссовой кривой. Кривая для неправильного $\mathscr{L}^*$-распределения (8.69) дает еще большую ошибку.

На фиг. 84, 85 и 86 показано радиальное распределение $4\pi r^2 W_n(\mathbf{r})$ для цепей из $n = 4$, 10 и 20 связей соответственно; l приписано единичное значение [5, 21]. Во всех случаях гауссова функция оказывается наилучшим приближением вплоть до растяжений, несколько меньших, чем в максимуме кривых. На фиг. 87 и 88 отложен

логарифм $W(\mathbf{r})$ в зависимости от $(r/nl)^2$, что позволяет детальнее проанализировать область больших растяжений. В этой области наилучшим приближением оказывается $\mathcal{L}^*$-распределение. Применение формулы (8.69) при больших растяжениях $r/nl = 0{,}95$ и выше

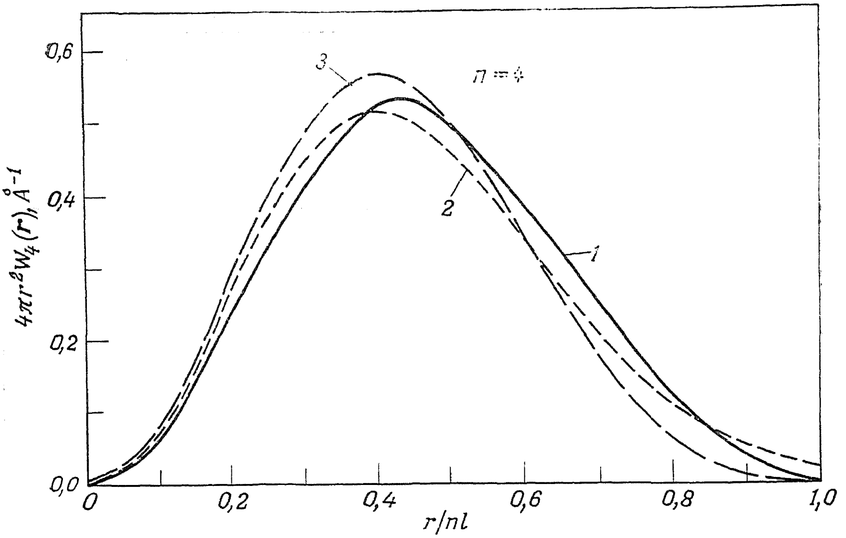


Фиг. 83. Функция распределения $W(\mathbf{r})$ для свободно-сочлененной цепи из 10 связей единичной длины, т. е. при $n = 10$ и $l = 1$ [5, 21].

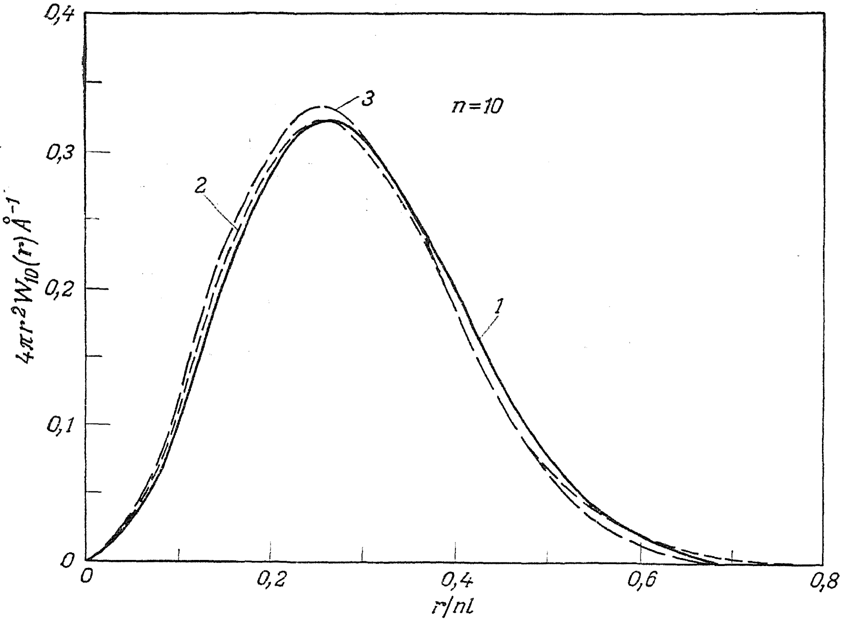
1 — точное распределение, рассчитанное по формулам (8.33) или (8.39); 2 — гауссово распределение, рассчитанное по формуле (1.7) при $\langle r^2 \rangle = nl^2$; 3 — $\mathcal{L}^*$-распределение, рассчитанное по формуле (8.60); 4 — неправильное $\mathcal{L}^*$-распределение, рассчитанное по формуле (8.69).

может привести к ошибке на несколько порядков величины. По рассмотренным выше причинам гауссова функция в этой области непригодна.

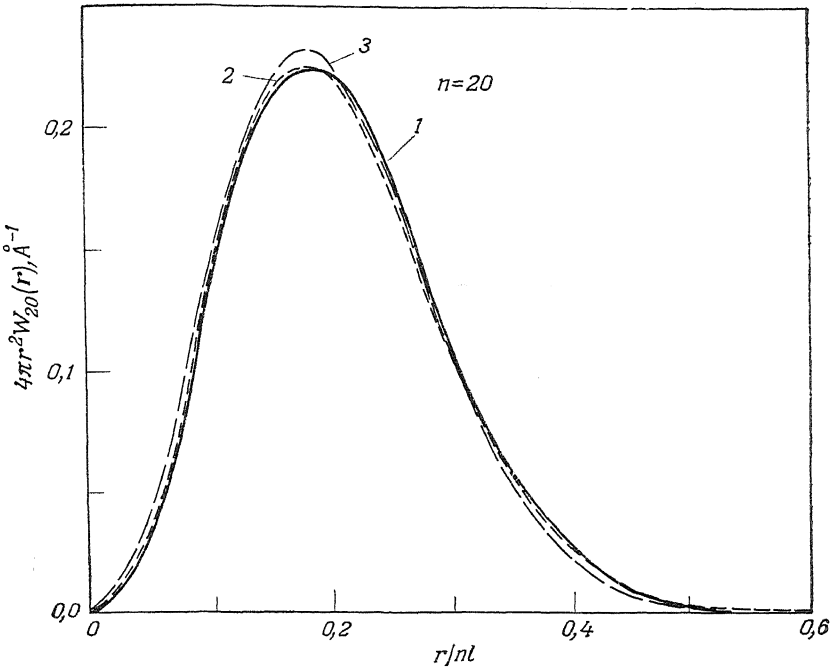
Хотя исправленное $\mathcal{L}^*$-распределение значительно улучшено по сравнению с первоначальным, оно не имеет преимуществ по сравнению с гауссовой функцией, за исключением области, где r/nl близко к полному растяжению. В большей части всего интервала гауссова функция оказывается даже лучшим приближением. В то же время точность исправленного $\mathcal{L}^*$-распределения превосходит ту точность, которой следовало ожидать, учитывая сделанные приближения, а именно применение метода наибольшего члена для цепей



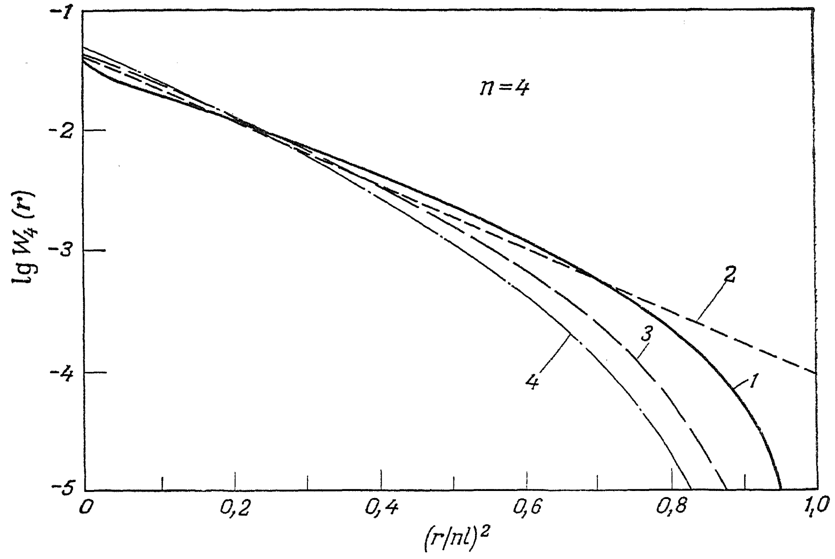
Ф и г. 84. Радиальная функция распределения $4\pi r^2 W(\mathbf{r})$, рассчитанная [5, 21] для свободно-сочлененной цепи с $n = 4$ (см. подпись к фиг. 83).



Ф и г. 85. Радиальная функция распределения, рассчитанная [5, 21] для свободно-сочлененной цепи с $n = 10$ (см. подпись к фиг. 83).

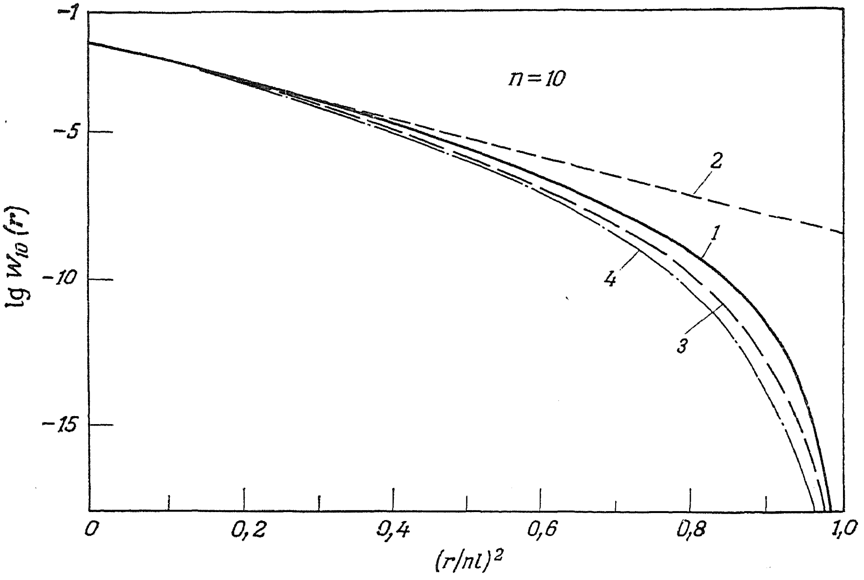


Фиг. 86. Радиальная функция распределения, рассчитанная [5, 21] для свободно-сочлененной цепи с $n = 20$ (см. подпись к фиг. 83).



Фиг. 87. Зависимость логарифма функции распределения W (r) для свободно-сочлененной цепи из четырех связей от $(r/nl)^2$ (см. подпись к фиг. 83, а также фиг. 84) [5, 21].

из малого числа связей, и применение формулы Стирлинга для $n_j!$ в тех же условиях. По-видимому, ошибки от обоих приближений удачным образом компенсируют друг друга. Ввиду принятых приближений функцию распределения $\mathcal{L}^*$, по-видимому, следует рассматривать как чисто эмпирическую функцию, применимость которой оправдывается в основном численным сравнением, подобным приведенному на фиг. 83—88.



Фиг. 88. Зависимость логарифма функции распределения для свободно-сочлененной цепи из 10 связей от $(r/nl)^2$ (см. подпись к фиг. 83, а также фиг. 85) [5, 21].

Наиболее удачным приближением для свободно-сочлененных цепей является гауссова функция. Исключение составляет лишь область больших значений r/nl, где величина $4\pi r^2 W$ (r) для длинных цепей делается настолько малой, что практически в большинстве случаев не играет роли.

§ 5. МОМЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГИПОТЕТИЧЕСКИХ И РЕАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ

Точные функции распределения для конечных реальных цепей неизвестны, поэтому нельзя непосредственно оценить точность различных приближений, как это было сделано выше для $\mathcal{L}^*$-распреде-

ления свободно-сочлененной цепи путем численного сравнения его с распределением по формуле Рэлея. Можно, однако, сравнивать между собой моменты приближенных функций распределения и моменты конечных реальных цепей, рассчитанные методами, описанными в предшествующих главах. Поскольку моменты и их отношения зависят от n, естественно начать с анализа зависимости этих величин от длины цепи для различных моделей и приближений.

На фиг. 89 представлена зависимость от n характеристического отношения $C_n = \langle r\rangle_0^2/nl^2$ для четырех гипотетических цепей и для полиметилена (ПМ) при 140° С [22]. Параметры гипотетических цепей выбраны так, чтобы все они имели такое же предельное характеристическое отношение $C_\infty = 6{,}87$, как полиметилен; это позволяет сравнивать разные цепи. Рассмотрены следующие цепи:

1. Эквивалентная свободно-сочлененная цепь из n' эквивалентных связей длины l', причем $n'l' = nl\cos(\theta/2)$ и $n'(l')^2 = nl^2C_\infty$ [см. (1.18)]. Значения $\theta = 68°$ и $C_\infty = 6{,}87$ дают $l'/l = 6{,}87/0{,}829 = 8{,}29$ и $n'/n = (0{,}829)^2/6{,}87 = 0{,}100$.

2. Цепь со свободным вращением, состоящая из n связей, соединенных под углом $\theta = 41{,}8°$ [см. (1.20)].

3. Цепь с заторможенным вращением при независимых потенциалах; $\theta = 68°$ и $\langle\cos\varphi\rangle = 0{,}514$ [см. (1.53)].

4. Цепь Порода — Кратки [23] с $C_\infty = 6{,}87$, $L = nl\cos(\theta/2)$ [см. (8.71) и (8.72)].

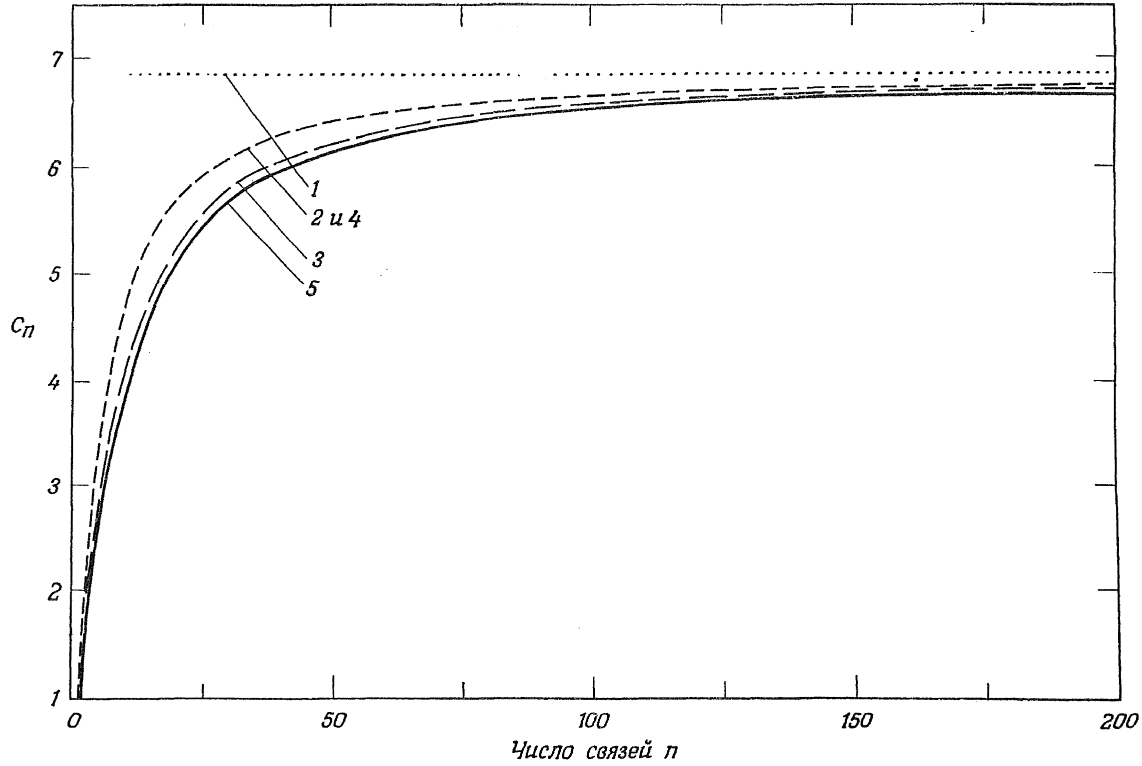
5. Цепь с коррелированным вращением около соседних связей; цепь представляет ПМ при 140° С; $\theta = 68°$, $\sigma = 0{,}54$ и $\omega = 0{,}088$; статистические веса поворотных изомеров дает формула (5.9).

Для свободно-сочлененной цепи C_n не зависит от n. Результаты для такой цепи представлены на фиг. 89 горизонтальной пунктирной прямой. Она является также асимптотой для других кривых (совпадение асимптот обеспечено выбором параметров). Кривая *5* для цепи ПМ воспроизводит кривую фиг. 20.

Отличительной особенностью модельной цепи Порода и Кратки [23] (кривая 4) является непрерывность направления ее контура в пространстве. Ее траектория описывается гладкой кривой, направление которой меняется хотя и случайно, но без разрывов. Характеристикой цепи Порода — Кратки служит ее кривизна, выражаемая через персистентную длину a (см. стр. 126); это единственный параметр цепи, кроме ее контурной длины, или длины полностью вытянутой цепи L. Такая «червеобразная» цепь подобна цепи со свободным вращением (см. стр. 30 и приложение Ж), для которой

$$a = l\sum_{k=0}^{\infty}(\cos\theta)^k = \frac{l}{1-\cos\theta}. \tag{8.71}$$

Отличие заключается в том, что в червеобразной цепи длина связи l



Ф и г. 89. Зависимость характеристического отношения $\langle r^2 \rangle_0 / nl^2$ от n для «реальной» цепи полиметилена и четырех модельных цепей, описанных в тексте [5, 22].

1 — для свободно-сочлененной цепи; *2* — для цепи со свободным вращением; *3* — для цепи. с заторможенным вращением при независимых потенциалах; *4* — для цепи Порода — Кратки; *5* — для «реальной» цепи ПМ. Параметры во всех случаях выбраны так, что $C_\infty = 6{,}87$. Кривая *4* весьма близка к кривой *2*, поэтому она не проведена отдельно. Прямая *1* начинается от $n = 10$, так как длина одной эквивалентной связи в модели свободно-сочлененной цепи равна длине десяти связей в цепи ПМ, т. е. $n' = n/10$.

и угол θ между соседними связями стремятся к нулю. При этом величина a остается постоянной. Можно показать (см. приложение Ж), что характеристическое отношение для цепи Порода — Кратки зависит от длины цепи L, согласно соотношению

$$C_n = C_\infty \left[1 - \frac{a}{L}\left(1 - e^{-L/a}\right)\right], \tag{8.72}$$

где

$$C_\infty = \frac{L}{nl}\frac{2a}{l} \tag{8.73}$$

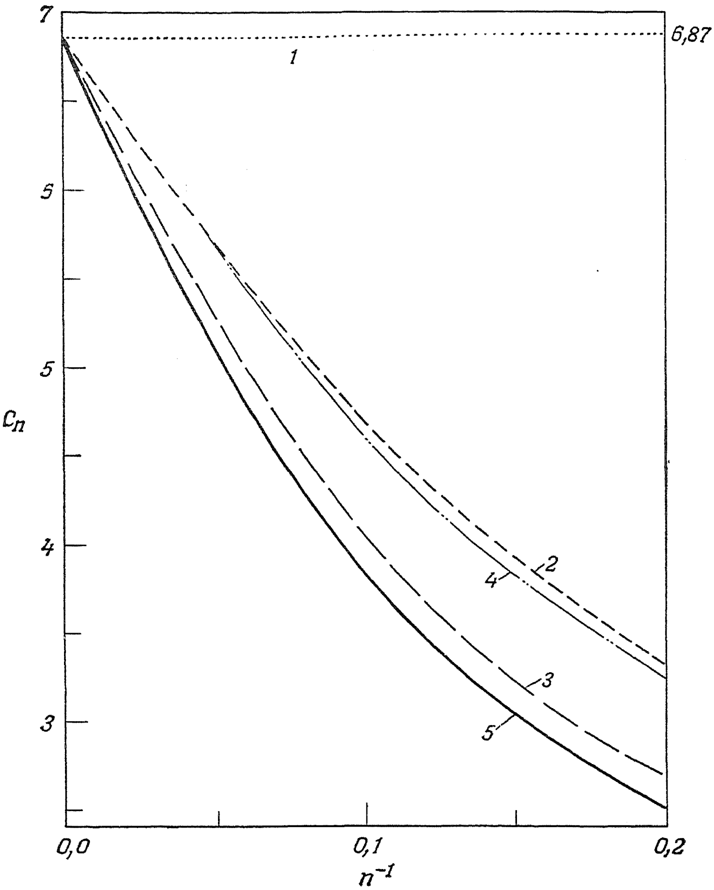
Можно отождествить L с длиной полностью вытянутой цепи, т. е. $L = nl \cos(\theta/2)$ для простой цепи, для которой все связи имеют длину l, а дополнения к валентным углам равны θ. После того как найдено отношение L/nl, значение C_∞ определяет величину a согласно соотношению (8.73).

Различные кривые на фиг. 89 качественно подобны, разумеется, за исключением кривой *1* для свободно-сочлененной цепи. Кривая *4* для цепи Порода — Кратки на фиг. 89 неотличима от кривой *2* для цепи со свободным вращением. Форму кривой *3* для цепи с независимым симметричным потенциалом внутреннего вращения можно изменить, произвольно изменив θ и так подобрав при этом $\langle\cos\varphi\rangle$, чтобы значение C_∞ сохранилось. Для различных реальных цепей возможны еще большие вариации (см. ниже). На фиг. 90 представлены [22] зависимости характеристических отношений цепей от $1/n$, которые удобнее для сопоставления. И в этом случае кривые обнаруживают больше сходства, чем различия.

На фиг. 91 представлена зависимость от n отношения $\langle r^4\rangle_0/\langle r^2\rangle_0^2$ четвертого момента **r** к квадрату второго момента для тех же цепей, что на фиг. 89, при сохранении тех же обозначений кривых. Расчеты также выполнены Джерниганом [5, 22]. Кривая *5* для полиметилена воспроизведена с фиг. 22.

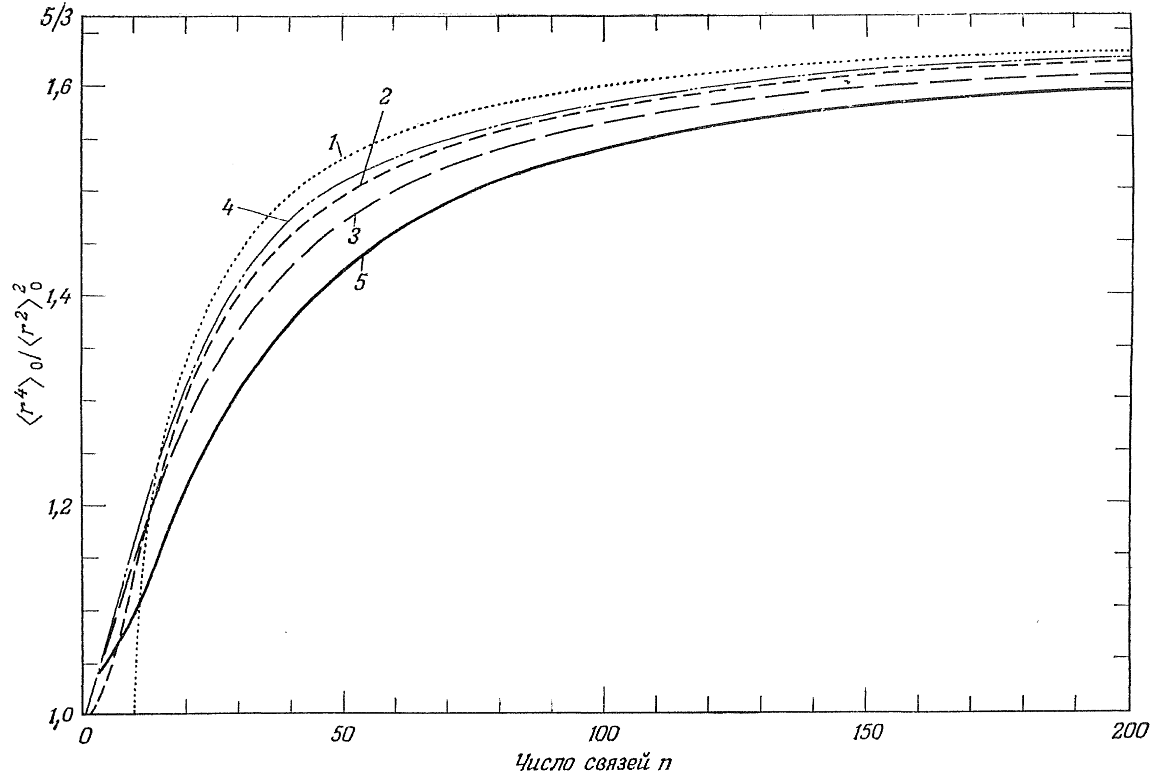
На фиг. 92 приведена аналогичная зависимость $\langle r^6\rangle_0/\langle r^2\rangle_0^3$ от n для модельных цепей *1*, *2*, *3* и *4*, для которых рассчитан шестой момент [5, 22]. Следует отметить, что для свободно-сочлененной цепи на всех фигурах по оси абсцисс отложено число связей в моделируемой реальной цепи, а не число n' виртуальных связей в модельной цепи, т. е. отложена величина $10{,}0n'$ (см. выше).

Хотя из фиг. 91 видно, что при малых n кривые заметно различаются, это различие имеет систематический характер: кривые для модельных цепей *2*, *3* и *4* отличаются от кривой *5* для реальной цепи почти во всем интервале множителем от 1,25 до 1,5. Формы этих кривых подобны. Неизвестно, однако, насколько такое подобие между реальной и модельными цепями сохранится для высших моментов, так как рассчитать $\langle r^6\rangle_0$, $\langle r^8\rangle_0$ и т. д. для реальных цепей прак-

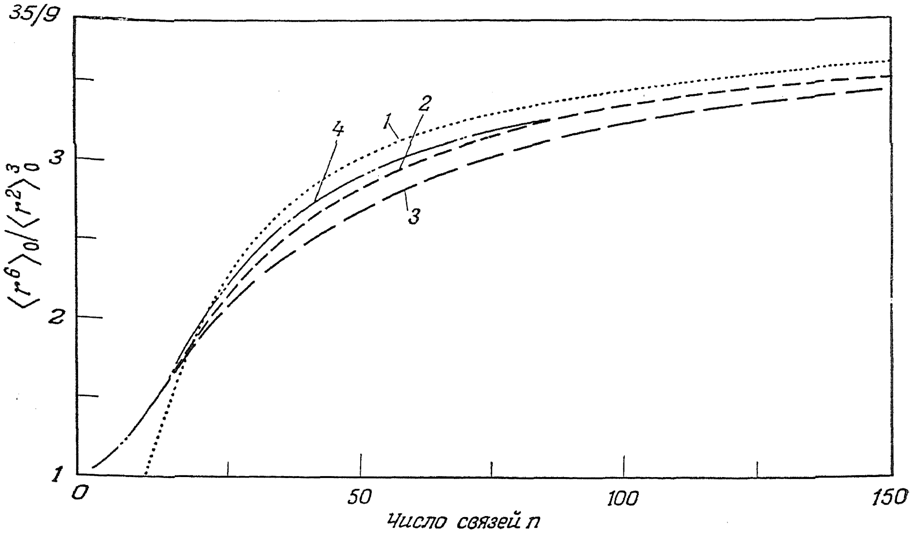


Ф и г. 90. Зависимость характеристических отношений, приведенных на фиг. 89, от $1/n$ [22].

тически невозможно. Фиг. 92 показывает, что между модельными цепями *1*, *2*, *3* и *4* имеются некоторые различия. Высшие моменты для реальной цепи могут быть также подобными моментам для модельных цепей, в частности цепей *2* и *3*. Несмотря на заметные различия между кривыми на фиг. 91 и 92, в целом характер зависимости отношения моментов от длины цепи одинаков для всех цепей. Этому, конечно, способствует выбор параметров, дающих во всех случаях одно и то же значение C_∞. Проводимое здесь сравнение имеет целью проверить, позволяют ли модельные цепи описать зависимость высших моментов от n для реальных цепей. Именно этой цели и служит выбор общей асимптоты для всех кривых.



Ф и г. 91. Зависимость отношения четвертого момента **r** к квадрату второго момента от длины цепи [5, 22]. Представлены те же цепи, что на фиг. 89 и 90 (см. текст). Верхний край фигуры отвечает общей асимптоте всех кривых.



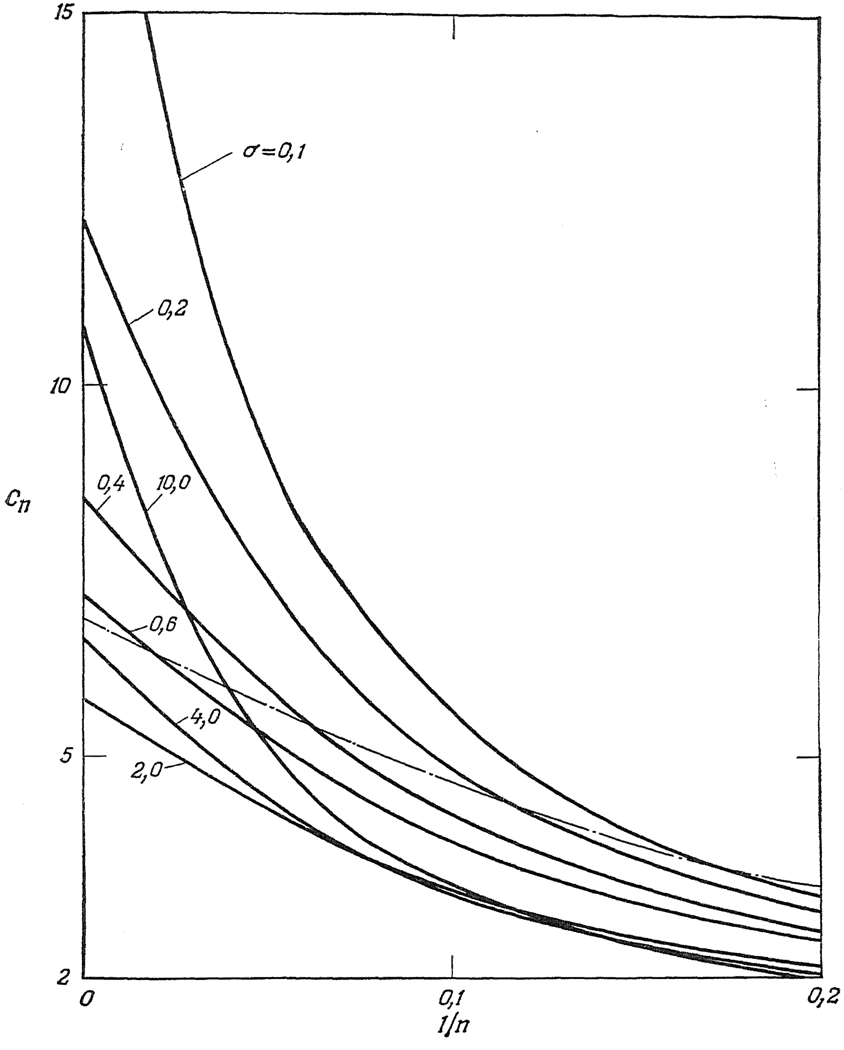
Фиг. 92. Зависимость от n отношения шестого момента r к $\langle r^2\rangle_0^3$ для модельных цепей, представленных на фиг. 89—91 [5, 22].

Верхний край фигуры соответствует общей асимптоте всех кривых.

Было бы ошибкой считать, что полиметиленовая цепь характеризует поведение любых реальных цепей. В гл. 5 и 7 приведены рассчитанные зависимости C_n от n для различных реальных цепей; см., например, фиг. 29 для полиоксиэтилена, фиг. 35 для полидиметилсилоксана, фиг. 43 для полиэтилентерефталата и фиг. 75 для поли-L-аланина. Эти примеры, включая также полиметилен, показывают, что имеется корреляция между скоростью приближения C_n или C_x к асимптотическому значению и самим этим значением; приближение к асимптоте тем медленнее, чем больше значение C_∞. Тщательный анализ других примеров показывает, однако, что такая корреляция не универсальна. Фактически зависимость характеристического отношения второго момента r от длины цепи не удается описать в общем виде: на форму этой зависимости могут сильно влиять различные особенности структуры и конформационных взаимодействий. Крайним примером является альтернирующий рацемический сополимер D- и L-аланина, для которого рассчитанное значение C_x асимптотически *уменьшается* с ростом x (см. стр. 301, 302).

Рассчитанные кривые на фиг. 93, дающие C_n как функцию $1/n$, демонстрируют влияние различных возможных конфигурационных характеристик реальных цепей на зависимость C_n от n (или зависимость $\langle r_{hk}^2\rangle_0/(k-h)\,l^2$ от $k-h$ для участка h, k; см. стр. 162 и фиг. 20).

Эти кривые рассчитаны по формулам (4.24) и (4.28) с матрицей статистических весов простой симметричной цепи (5.29). Значения σ указаны на кривых; ω везде принято равным нулю. При всех расче-



Фиг. 93. Зависимость характеристического отношения, рассчитанного для различных гипотетических простых цепей с взаимно зависимыми вращениями соседних связей, от величины, обратной длине цепи.

При расчетах применялась матрица статистических весов (5.9) при $\omega = 0$; $\theta = 68°$ и $|\varphi_g| = 120°$. Различные сплошные кривые рассчитаны для указанных на них значений σ. Штриховая кривая относится к «червеобразной» цепи Порода — Кратки и соответствует кривой 4 на фиг. 89 и 90.

тах принято, что дополнительный по отношению к валентному углу угол θ равен 68°, а $|\varphi_{g\pm}| = 120°$. Кривая для $\sigma = 0{,}6$ приближенно соответствует полиметилену; кривая для $\sigma = 10$ отвечает полиоксиметилену (ПОМ) [1]) в приближении $\omega = 0$ [см. (5.19)]. Кривые показывают, что форма зависимости C_n от n может сильно меняться. Для рассмотрения реальных цепей в ряде случаев предполагают [3, 24], что C_n линейно зависит от $1/n$; как следует из (1.20), это является хорошим приближением для цепей со свободным вращением, за исключением случая очень малых значений n. Для реальных цепей такая зависимость не точна; она выполняется лишь в той области n, где C_n близко к предельному значению C_∞.

Штриховая кривая на фиг. 93 соответствует кривой для цепи Порода — Кратки на фиг. 89, перестроенной относительно $1/n$. Каждой цепи, описываемой сплошной кривой на фиг. 93, можно сопоставить цепь Порода — Кратки; при этом нужно одновременно подобрать обе величины a/L и C_∞ в соотношении (8.72); выражение (8.73) при этом не учитывается. Таким путем можно получить улучшение в интервале значений фиг. 93, пожертвовав при этом соответствием в области малых n. Функция Порода — Кратки не дает удовлетворительного во всех случаях описания зависимости второго момента от n [22].

Семейство кривых для реальных цепей включает как цепи, предпочитающие вытянутую форму (например, плоская форма для ПМ) с частыми ее нарушениями, так и цепи (например, ПОМ), характеризуемые сильным предпочтением относительно компактной спиральной конформации со сравнительно редкими (но резкими) отклонениями от этой конформации. Не удивительно, что для таких крайних случаев зависимости C_n от n сильно различаются. Еще большее отличие наблюдается для упомянутого выше альтернирующего сополимера D- и L-аланина. Очевидно, нельзя найти простой эмпирической функции, которая бы воспроизводила зависимость C_n от n для всех цепей. Любое введение какой-либо конкретной функции или модели, например модели Порода — Кратки, для описания полимерных цепей вообще означает пренебрежение структурными и конформационными характеристиками, определяющими индивидуальные полимерные цепи.

§ 6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕКТОРА ДЛИНЫ ЦЕПИ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ

В § 2 дано строгое доказательство того, что для любой реальной цепи (конечной жесткости) в пределе $n \to \infty$ $W(\mathbf{r})$ представляет собой гауссову функцию. Переход $W(\mathbf{r})$ для свободно-сочлененных

[1]) Полиоксиметилен не является простой цепью, но так как $\theta_1 \approx \theta_2$ (см. гл. 5), то в приближении $\omega = 0$ его можно рассматривать как простую цепь.

цепей к предельному гауссову распределению был продемонстрирован в § 3. Ранее Кун [12] привел убедительные, хотя и интуитивные аргументы, доказывающие утверждение, что в пределе $n \to \infty$ распределение векторов длины цепи должно сходиться к гауссовой функции. Действительно, если при удалении связей по цепи корреляция между ними ослабляется, то общие свойства реальной цепи должны описываться с помощью эквивалентного свободно-сочлененного аналога, определенного в гл. 1 (стр. 26), при условии, что n достаточно велико. Поскольку для свободно-сочлененной цепи в пределе $n \to \infty$ $W(\mathbf{r})$ есть гауссова функция (см. § 3), то она должна быть гауссовой и для реальной цепи.

Как указывалось выше, для конечных реальных цепей не существует точного математического описания функции распределения. Однако с помощью предложенного Нагаи [3] разложения в ряды (8.27) можно оценить отклонение $W(\mathbf{r})$ от гауссовой функции, если известно достаточное число высших моментов $\langle r^{2p} \rangle_0$. Как отмечалось в § 2, быструю сходимость этих рядов нельзя гарантировать; в каждом отдельном случае необходим анализ. Рассмотрим сначала сходимость различных рядов в (8.27) в случае свободно-сочлененной цепи.

Таблица 17

Коэффициенты разложения в ряд функции $W(\mathbf{r})$ и ее фурье-образа $G(\mathbf{q})$ для свободно-сочлененной цепи

n	$g_4 \cdot 10^2$	$g_6 \cdot 10^3$	$g_8 \cdot 10^4$	$g_{10} \cdot 10^5$	$g_{12} \cdot 10^6$
2	−2,500	−2,38	0,443	2,70	2,81
5	−1,000	−0,382	0,325	0,291	0,0256
10	−0,500	−0,0952	0,1036	0,0427	−0,0066
25	−0,200	−0,0154	0,0175	−0,0006	−0,0072
70	−0,072	−0,0036	−0,0022	−0,0088	−0,0122

В табл. 17 приведены коэффициенты g_4, g_6 и т. д. в выражении (8.18) для фурье-образа $G(\mathbf{q})$ функции $W(\mathbf{r})$ в случае свободно-сочлененных цепей с различными n. Коэффициенты рассчитаны [22] по формулам (8.20) — (8.22) с применением выражений (8.32) для моментов свободно-сочлененной цепи. Функции распределения для $n = 5$ и $n = 25$, выраженные через $\rho = (3/2\,\langle r^2 \rangle_0)^{1/2}\, r$, согласно (8.27), имеют вид

$$\mathcal{W}_5(\rho) = \pi^{-3/2} \exp(-\rho^2)\,[(1 - 0{,}150 - 0{,}040 + 0{,}031 + 0{,}030 + 0{,}004 - \ldots) + (20{,}0 + 8{,}0 - 8{,}2 - 10{,}1 - \ldots)\,10^{-2}\rho^2 - (4{,}0 + 3{,}2 - 4{,}9 - \ldots)\,10^{-2}\rho^4 + (0{,}31 - 0{,}94 - \ldots)\,10^{-2}\rho^6 - \ldots], \quad (8.74)$$

$$\mathscr{W}_{25}(\rho) = \pi^{-3/2} \exp(-\rho^2) [(1 - 0{,}0300 - 0{,}0016 + 0{,}0017 - 0{,}0000_6 - 0{,}0010 - \ldots) + (4{,}00 + 0{,}32 - 0{,}44 + 0{,}02 + \ldots) 10^{-2}\rho^2 - (0{,}80 + 0{,}13 - 0{,}26 + \ldots) 10^{-2}\rho^4 + (0{,}012 - 0{,}050 + \ldots) 10^{-2}\rho^6 - \ldots]. \quad (8.75)$$

Сходимость каждого ряда в скобках задерживается нерегулярным чередованием положительных и отрицательных членов. В то же время член g_4 [см. (8.27)] доминирует в коэффициентах при ρ^0, ρ^2 и ρ^4; вклады в $\mathscr{W}_{25}(\rho)$ от более высоких степеней ρ малы при $\rho < 2$, т. е. при r меньшем, чем удвоенное значение в максимуме радиального распределения $4\pi r^2 W(\mathbf{r})$. Поэтому в грубом приближении можно оценить отклонение от гауссова распределения, пренебрегая вкладом g_6, g_8 и т. д. в выражение (8.27). Тогда

$$\mathscr{W}(\rho) \approx \pi^{-3/2} \exp(-\rho^2) [(1 + 15g_4) - 20g_4\rho^2 + 4g_4\rho^4]. \quad (8.76)$$

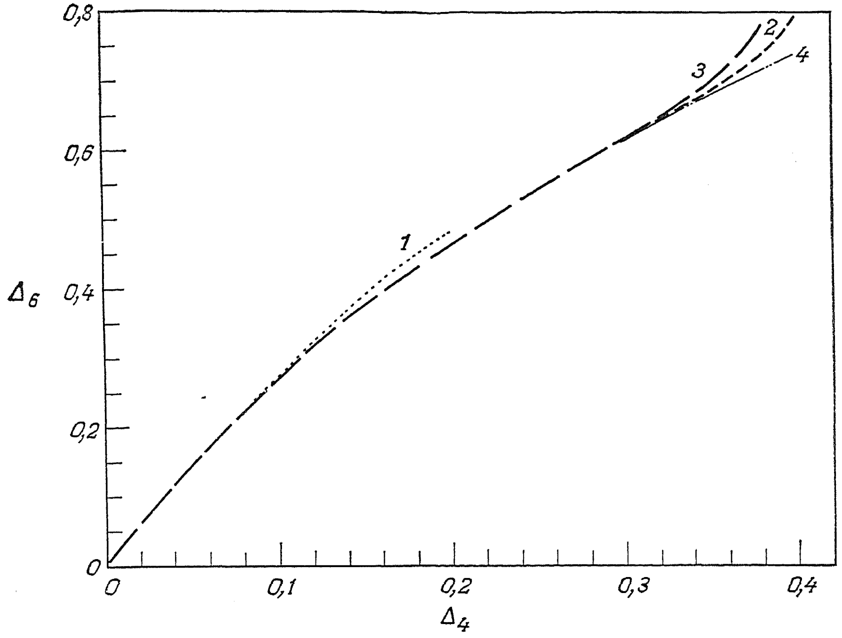
При $\rho > 2$ это приближенное выражение несправедливо. Даже при $\rho < 2$ его точность трудно оценить. Однако оно может быть полезным для анализа условий, при которых можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого, равного единице.

Возможность уточнения результатов путем введения дополнительных членов g_6, g_8 и т. д., зависящих от $\langle r^4 \rangle_0$ и $\langle r^6 \rangle_0$, от $\langle r^4 \rangle_0$, $\langle r^6 \rangle_0$ и $\langle r^8 \rangle_0$ и т. д. соответственно [см. (8.20) и (8.21)], весьма проблематична. Соответствующие члены сравнимы по величине, хотя и меньше, чем член с g_4. Вследствие особенностей чередования знаков для заметного уточнения необходимо ввести большое число членов, содержащих g_6, g_8, g_{10} и т. д. Например, введение лишь члена g_6 совсем не обязательно улучшит результат. Таким образом, практически возможность уточнения гауссова приближения с помощью ряда Нагаи весьма ограничена. Однако этот ряд указывает на степень отклонения от гауссова распределения в преобладающей области значений r. В этом смысле полезной может оказаться формула (8.76). Ее уточнение за счет включения членов, зависящих от высших моментов $\mathbf{r}$ (т. е. от $\langle r^6 \rangle_0$ и т. д.), практически невозможно даже для свободно-сочлененных цепей.

На фиг. 94 дана зависимость между величинами Δ_6 и Δ_4, определяемыми согласно (8.22), для цепей, для которых можно рассчитать $\langle r^6 \rangle_0$. Кривые для различных модельных цепей быстро сходятся с увеличением длины цепей (т. е. с приближением к началу координат на фиг. 94). В существенной части интервала кривые неразличимы. К сожалению, аналогичные расчеты восьмого момента отсутствуют, так что нельзя сопоставить зависимость Δ_8 от Δ_4 для различных модельных цепей. Эти величины определяют ряды Нагаи (8.27), согласно (8.20) и (8.21). Если подтвердится, что для высших значений Δ_8, Δ_{10} и т. д. выполняется такое же подобие, как на фиг. 94, то отклонение $\mathscr{W}(\rho)$ и $W(\mathbf{r})$ от гауссовых функций приближенно связано лишь с величиной Δ_4 для этих цепей. При таком способе

сравнения параметров, определяющих негауссов характер $\mathscr{W}(\rho)$, величина n перестает быть явной переменной; это существенно, поскольку связи в различных моделях не эквивалентны. Соотношения такого типа, как на фиг. 94, исключают неэквивалентность сравниваемых функций от n для цепей различного типа [1]).

Высшие величины Δ_6, Δ_8 и т. д. для реальных цепей не определены. Однако зависимости $\langle r^2 \rangle_0 / nl^2$ от n (фиг. 89 и 90) и $\langle r^4 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$



Фиг. 94. Зависимость параметра Δ_6 [см. формулу (8.22)] от параметра Δ_4 для свободно-сочлененной цепи (*1*), цепи со свободным вращением (*2*), цепи с независимыми потенциалами внутреннего вращения (*3*) и цепи Порода — Кратки (*4*) [22].

Кривые *2* и *3* проведены через точки, отвечающие длинам $n \geqslant 2$; кривая *1* аналогичным образом начинается при $n' = 2$; кривая *4* продолжена до точки $n = 1$, где все модели дают совпадающие значения $\Delta_4 = 2/5$, $\Delta_6 = 26/35$.

от n (фиг. 91) *по форме* подобны аналогичным зависимостям для модельных цепей *2* и *3*, с учетом фактора подстройки по шкале n. Это указывает, что подобие, наблюдаемое на фиг. 94, должно выполняться также для реальных цепей. Поэтому полезной мерой отклонения $\mathscr{W}(\rho)$ и также $W(\mathbf{r})$ от гауссовой формы оказывается поддаю-

[1]) Одна связь свободно-сочлененной цепи эквивалентна примерно 15—20 связям реальной цепи ПМ, если цепи сравниваются при равных значениях Δ_4. Это соотношение приближенное и перестает выполняться для очень коротких цепей.

щаяся расчету для реальных цепей величина Δ_4. Таким образом, выражение в квадратных скобках в (8.76) дает приближенную оценку степени отклонения от гауссова распределения, исключая, конечно, область больших растяжений.

§ 7. МОМЕНТЫ РАДИУСА ИНЕРЦИИ И ИХ СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Радиус инерции s, определяемый выражением (1.6), однозначно задается конфигурацией цепи. Для разных конфигураций радиусы инерции, вообще говоря, различны. Изменения s в совокупности конфигураций значительно меньше, чем изменения r, поскольку s определяется расстояниями между всеми парами атомов главной цепи [см. (1.6)], а не только расстоянием между атомами на концах цепи.

Используя методы, справедливые в пределе $n \to \infty$, Фиксман [25] рассчитал четные моменты радиуса инерции и получил

$$\begin{aligned}\langle s^2\rangle_0 &= \chi_1,\\ \langle s^4\rangle_0 &= \chi_1^2+\chi_2,\\ \langle s^6\rangle_0 &= \chi_1^3+3\chi_1\chi_2+\chi_3,\\ \langle s^8\rangle_0 &= \chi_1^4+6\chi_1^2\chi_2+4\chi_1\chi_3+3\chi_2^2+\chi^4,\end{aligned} \tag{8.77}$$

где

$$\chi_p = \frac{\langle r^2\rangle_0^p B_p (2/3)^{p-1} 2^{2p-1} (p-1)!}{(2p)!}, \tag{8.78}$$

а B_p — числа Бернулли, т. е. $B_1 = 1/6$, $B_2 = 1/30$, $B_3 = 1/42$ и $B_4 = 1/30$. Первое из выражений (8.77) совпадает с (1.17). Отношения моментов, вычисленных согласно (8.77), (8.78), приведены во втором столбце табл. 18. Близкие к ним значения получаются

Таблица 18

Отношения четных моментов радиуса инерции [26]

Отношение	Точное значение, найденное по формулам (8.77)	Значение, рассчитанное по формуле (8.79)
$\langle s^4\rangle_0/\langle s^2\rangle_0^2$	$\frac{19}{15}=1{,}2667$	$\frac{9}{7}=1{,}2857$
$\langle s^6\rangle_0/\langle s^2\rangle_0^3$	$\frac{631}{315}=2{,}0032$	$\frac{99}{49}=2{,}0204$
$\langle s^8\rangle_0/\langle s^2\rangle_0^4$	$\frac{1219}{315}=3{,}8698$	$\frac{1287}{343}=3{,}7522$

с помощью эмпирической функции распределения [26]

$$w(s) = \text{const}\, s^6 \exp\left(-\frac{7}{2}\langle s^2\rangle_0^{-1} s^2\right), \tag{8.79}$$

как это следует из данных третьего столбца табл. 18. Поэтому можно полагать, что выражение (8.79) является хорошим приближением для истинной функции распределения в основной части ее интервала. Множитель s^6 сильно сужает распределение по сравнению с гауссовой функцией $W(\mathbf{r})$ в том же пределе $n \to \infty$. Узость распределения s проявляется также в отношениях моментов, например, $\langle s^4\rangle_0/\langle s^2\rangle_0^2$ равно 19/15, тогда как соответствующее отношение для гауссова распределения равно 5/3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волькенштейн М. В., Птицын О. Б.*, ЖТФ, 25, 662 (1965).
2. *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.
3. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., **38**, 924 (1963).
4. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 423 (1966).
5. *Jernigan R. L.*, Ph. D. thesis, Stanford University, 1967.
6. *Grad H.*, Commun Pure Appl. Math., **2**, 331 (1949).
7. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., **40**, 2818 (1964).
8. *Moran P. A. P.*, Proc. Cambridge Phil. Soc., **44**, 342 (1948).
9. *Tchen C. M.*, Journ. Chem. Phys., **20**, 214 (1952).
10. *Lord Rayleigh*, Phyl. Mag., **37** (6), 321 (1919).
11. *Chandrasekhar S.*, Rev. Mod. Phys., **15**, 1 (1943) (см. перевод: *Чандрасекар С.*, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., 1947).
12. *Kuhn W.*, Kolloid- Zs., 68, 2 (1936); 87, 3 (1939).
13. *Treloar L. R. G.*, Trans. Faraday Soc., 42, 77 (1946).
14. *Treloar L. R. G.*, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd ed. Oxford, 1958, pp. 100—113 (см. перевод первого издания: *Трелоар Л.*, Физика упругости каучука, М., 1953).
15. *Hall P.*, Biometrika, **19**, 240 (1927).
16. *Irwin J.*, Biometrika, **19**, 225 (1927).
17. *Kuhn W.*, *Grün F.*, Kolloid-Zs., **101**, 248 (1942).
18. *Kuhn W.*, *Kuhn H.*, Helv. Chim. Acta, **26**, 1394 (1943); *Kuhn W.*, Helv. Chim. Acta, **29**, 1095 (1946).
19. *James H. M.*, *Guth E.*, Journ. Chem. Phys., **11**, 470 (1943).
20. *Flory P. J.*, *Hoeve C. A. J.*, *Ciferri A.*, Journ. Polymer Sci., **34**, 337 (1959).
21. *Jernigan R. L. Flory P. J.*, Journ. Chem. Phys., **50**, 4185 (1969).
22. *Jernigan R. L.*, *Flory P. J.*, Journ. Chem. Phys., 50, 4178 (1969).
23. *Porod G.*, Monatsh. Chem., **80**, 251 (1949); *Kratky O.*, *Porod G.*, Rec. Trav. Chim., 68, 1106 (1949).
24. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 45, 838 (1966).
25. *Fixman M.*, Journ. Chem. Phys., **36**, 306 (1962).
26. *Flory P. J.*, *Fisk S.*, Journ. Chem. Phys., **44**, 2243 (1966).

Глава 9

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАССЕЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Эта последняя глава посвящена применению развитых выше методов к анализу некоторых свойств полимерных цепей. Рассматриваются следующие свойства: 1) угловая зависимость интенсивности излучения, рассеянного макромолекулами в разбавленном растворе, для всего диапазона длин волн от рентгеновского излучения до видимого света, 2) деполяризация света, рассеянного под углом 90° к исходному пучку, 3) двойное лучепреломление, обусловленное упругой деформацией сетки полимерных цепей, и 4) двойное лучепреломление, индуцированное электрическим полем, т. е. эффект Керра. Теория двойного лучепреломления при растяжении с небольшими изменениями может быть применена также к дихроизму упруго растянутой сетки. Второе, третье и четвертое свойства зависят от тензорной величины — оптической поляризуемости, причем все эти свойства представляют собой проявление анизотропии этого тензора. Поэтому нам придется суммировать тензорные составляющие отдельных связей или групп молекулы и найти усредненный по конфигурациям инвариант тензора, определяющий рассматриваемое свойство.

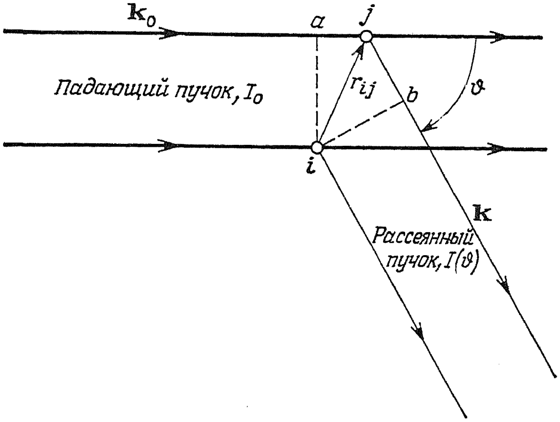
Как будет показано в этой главе, возможность строго и однозначно связать указанные выше свойства со структурой цепной молекулы открывает новые пути исследования и более глубокого проникновения в свойства макромолекул. Пока еще преждевременно рассматривать приложения этих методов, однако они, несомненно, появятся в ближайшем будущем. В целом развитый в этой главе подход может стимулировать дальнейшее развитие методов, позволяющих увеличить число свойств полимерной цепи, для которых возможен строгий теоретический анализ.

К числу оптических свойств, которые мы не будем рассматривать ниже, принадлежит вращение поляризованного света макромолекулой, содержащей истинный асимметрический центр; это имеет место в виниловых полимерах с асимметрическими атомами в боковых цепях. Можно ожидать, что стерические условия в виниловых полимерных цепях должны ограничивать конформацию около асимметрического центра, близкого к главной цепи, и, следовательно, обусловливать увеличение оптического вращения. Этот эффект успешно рассмотрен в изящной теории Абэ [31].

§ 1. РАССЕЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ УГЛА И ДЛИНЫ ВОЛНЫ

Исходные соотношения

На фиг. 95 показано рассеяние электромагнитного излучения двумя элементами i и j частицы или молекулы. Здесь I_0 и $I(\vartheta)$ — интенсивность падающего пучка и интенсивность излучения, рассеянного под углом ϑ к падающему пучку. Очевидно, $I(\vartheta) \ll I_0$.



Фиг. 95. Рассеяние излучения под углом ϑ к падающему лучу.

Волновые векторы падающего и рассеянного света равны $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$, угол между их направлениями равен ϑ; $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны излучения в рассеивающей среде. Предполагается, что рассеивающие элементы i и j значительно меньше, чем абсолютное значение разности волновых векторов, т. е. величина

$$\mu = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{9.1}$$

При выполнении этого условия рассеивающие элементы можно считать точечными. Их взаимное расположение характеризуется вектором $\mathbf{r}_{ij}$. Пунктирные линии ia и ib на фиг. 95 представляют собой нормали к направлениям падающего и рассеянного света, восстановленные из элемента i. Мы будем предполагать, что условия эксперимента выбраны так, что вторичное рассеяние пренебрежимо мало.

Разность длин пути для излучения, попавшего на элемент j и рассеянного им, с одной стороны, и излучения, рассеянного элементом i,— с другой, равна сумме отрезков aj и jb. Эти отрезки представляют собой проекции вектора $\mathbf{r}_{ij}$ на направление падающего

пучка и на обратное направление рассеянного пучка соответственно. Отсюда следует, что разность фаз между двумя рассеянными лучами на фиг. 95 равна

$$(\mathbf{k}_0-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{ij}=\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{ij}, \tag{9.2}$$

где $\boldsymbol{\mu}=\mathbf{k}_0-\mathbf{k}$. Абсолютное значение вектора $\boldsymbol{\mu}$ определяется формулой (9.1).

В точке наблюдения рассеянного излучения сумма амплитуд лучей, рассеянных элементами i и j, равна

$$A_0 f_i \exp(\tilde{i}\omega t)+A_0 f_j \exp(\tilde{i}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{ij}+\tilde{i}\omega t),$$

если исключить произвольный фазовый множитель. Здесь A_0 — амплитуда падающего излучения интенсивности $I_0=A_0^2$, ω — угловая частота излучения, t — время, $\tilde{i}=\sqrt{-1}$, f_i и f_j — факторы рассеяния для соответствующих частиц. Полная амплитуда излучения, рассеянного под углом ϑ молекулой, содержащей $n+1$ атом или группу главной цепи (пронумерованных от 0 до n), может быть представлена в виде

$$A(\vartheta)=A_0\sum_{j=0}^{n} f_j \exp(\tilde{i}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{0j}+\tilde{i}\omega t), \tag{9.3}$$

где нулевой элемент принят за начало отсчета (на фиг. 95 соответствующую роль играет i-й элемент). Интенсивность излучения, рассеянного молекулой, равна произведению амплитуды на комплексно-сопряженную величину, т. е.

$$I(\vartheta)=\mathrm{const}\, I_0\sum_{i,\,j} f_i f_j \exp(\tilde{i}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{ij}), \tag{9.4}$$

где суммирование проводится по всем значениям i и j в интервале $0\leqslant i,\, j\leqslant n$. Наиболее интересны для нас цепные молекулы, которые либо содержат последовательность одинаковых элементов, либо могут быть приближенно представлены в виде такой последовательности. Тогда в формуле (9.4) факторы рассеяния f [1]) можно включить в постоянный множитель, что дает [2])

$$\frac{I(\vartheta)}{I_0}=\mathrm{const}\sum_{i,\,j}\exp(\tilde{i}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{ij}). \tag{9.5}$$

Экстраполируя к нулевому углу рассеяния ϑ, т. е. в пределе $\mu=0$, когда все члены суммы равны единице, получаем для отношения интенсивностей

$$\frac{I(0)}{I_0}=\mathrm{const}\,(n+1)^2. \tag{9.6}$$

[1]) Фактор рассеяния для рентгеновского излучения может зависеть от угла ϑ. Однако в интересующей нас области малых значений μ можно с достаточной точностью считать его постоянным.

[2]) При применении формул (9.4) — (9.7) к рассеянию света предполагается, что в интенсивность $I(\vartheta)$ внесена поправка на поляризацию. В частности, в случае неполяризованного исходного излучения интенсивность рассеянного излучения следует разделить на $(1+\cos^2\vartheta)$.

С физической точки зрения этот результат обусловлен тем, что при $\vartheta = 0$ разность фаз между всеми лучами, рассеянными $n+1$ отдельным элементом, обращается в нуль. Зависимость интенсивности рассеяния от ϑ и λ (через зависимость от μ) при фиксированной пространственной конфигурации рассеивающих элементов цепной молекулы может быть выражена отношением выражений (9.5) и (9.6), т. е. в виде

$$\frac{I(\vartheta)}{I(0)} = (n+1)^{-2} \sum_{i,j} \exp(\widetilde{i\mu} \cdot \mathbf{r}_{ij}). \tag{9.7}$$

Отметим, что векторы $\mathbf{r}_{ij}$ характеризуют не только внутреннюю конфигурацию цепи, но и ее пространственную ориентацию.

Чтобы усреднить отношение интенсивностей по всем пространственным ориентациям молекулы, рассматриваемой пока как твердое тело, нужно проинтегрировать выражение (9.7) по эйлеровым углам χ, ψ и ω. Обозначая получаемую функцию через $P(\mu)$, имеем

$$P(\mu) \equiv \left[\frac{I(\vartheta)}{I(0)}\right]_{\text{ср}} =$$

$$= (n+1)^{-2} (8\pi)^{-2} \sum_{i,j} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(\widetilde{i\mu} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \sin\chi \, d\chi \, d\psi \, d\omega,$$

что после интегрирования дает знаменитую формулу Дебая [1]

$$P(\mu) = (n+1)^{-2} \sum_{i,j} \frac{\sin(\mu r_{ij})}{\mu r_{ij}}. \tag{9.8}$$

Разлагая $\sin(\mu r_{ij})$ в ряд, получаем

$$P(\mu) = (n+1)^{-2} \sum_{i,j} \left(1 - \frac{\mu^2 r_{ij}^2}{3!} + \frac{\mu^4 r_{ij}^4}{5!} - \ldots\right). \tag{9.9}$$

Функция рассеяния $P(\mu)$ зависит через μ от внешних переменных: угла рассеяния ϑ и длины волны λ. Она зависит также от минимального набора *скалярных* расстояний r_{ij}, необходимого для описания внутренней конфигурации молекулы. Функцию $P(\mu)$ часто обозначают $P(\vartheta)$. Значения этих функций совпадают; они отличаются лишь *математически* и связаны соотношением (9.1) между μ и ϑ.

Формулы (9.8) и (9.9) выведены для единичной частицы или молекулы. В системе большого числа N частиц, которые можно считать тождественными рассмотренной выше частице, полная интенсивность рассеяния в общем случае не равна сумме интенсивностей для отдельных частиц. Отклонение от аддитивности является следствием корреляции фаз излучения, рассеянного различными частицами. Такие корреляции проявляются в ослаблении или в усилении в зависимости от разности фаз между вкладами в суммарную

амплитуду рассеяния от N отдельных молекул. Однако если пространственное распределение и ориентация молекул хаотичны (что выражается, например, в постоянстве парной функции распределения плотности при всех расстояниях), то фазы случайны и интенсивности аддитивны. В достаточно разбавленных растворах эти условия выполняются. В этом случае $P(\mu)$, определяемое формулами (9.8) или (9.9), описывает угловое распределение излучения, рассеянного макроскопической системой. В дальнейшем обсуждении мы будем предполагать, что соответствующие экспериментальные результаты относятся к условиям бесконечного разбавления, достигаемым, например, путем эмпирической экстраполяции данных, измеренных при конечных концентрациях.

Гибкие цепи

Для нежестких молекул, а именно этот случай, конечно, наиболее интересен, необходимо усреднить слагаемые в формуле (9.8) или (9.9) по всем конфигурациям. Проведем сначала усреднение в (9.8), а формулу (9.9) рассмотрим позднее. Формулу (9.8) для функции рассеяния можно записать в виде

$$P(\mu)=(n+1)^{-2}\sum_{i,j}G_{ij}(\mu), \tag{9.10}$$

где

$$G_{ij}(\mu)=\langle(\mu r_{ij})^{-1}\sin(\mu r_{ij})\rangle, \tag{9.11}$$

или

$$G_{ij}(\mu)=\int_0^\infty(\mu r_{ij})^{-1}\sin(\mu r_{ij})\,4\pi r_{ij}^2 W(\mathbf{r}_{ij})\,dr_{ij}, \tag{9.12}$$

а $W(\mathbf{r}_{ij})$ — функция распределения для вектора $\mathbf{r}_{ij}$, которая рассмотрена в гл. 8.

С другой стороны, из (9.7) мы имеем

$$P(\mu)=(n+1)^{-2}\sum_{i,j}\int\exp(\tilde{i}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{r}_{ij})\,W(\mathbf{r}_{ij})\,d\mathbf{r}_{ij}. \tag{9.13}$$

Интегралы в (9.12) и (9.13) представляют собой эквивалентные выражения для фурье-образа $W(\mathbf{r}_{ij})$. Таким образом, пользуясь результатами предыдущей главы, можно отождествить $G_{ij}(\mu)$ с $G(\mathbf{q})$, определяемой формулами (8.13) или (8.16), в которых вместо $\mathbf{r}$ и $W(\mathbf{r})$ нужно подставить $\mathbf{r}_{ij}$ и $W(\mathbf{r}_{ij})$. Согласно (8.18) и (8.20), имеем

$$G_{ij}(\mu)=\exp\left(-\frac{\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle}{6}\right)\left[1-\frac{1}{8}\left(1-\frac{3\langle r_{ij}^4\rangle}{5\langle r_{ij}^2\rangle^2}\right)\left(\frac{\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle}{3}\right)^2+\ldots\right]. \tag{9.14}$$

Коэффициенты при высших по $\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle/3$ членах можно получить по формулам (8.18), (8.20), (8.21) и (8.22) [1]).

Для значений $\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle/3$, заметно превышающих 2, величина $G_{ij}(\mu)$ становится малой из-за экспоненциального множителя в (9.14). В этой точке второй член ряда в правой части (9.14) равен

$$-\frac{1}{2}\left(1-\frac{3\langle r_{i}^4\rangle}{5\langle r_{ij}^2\rangle^2}\right).$$

Его вклад имеет заметную величину по сравнению с единицей лишь в том случае, если величина в скобках порядка 0,1 или больше. Для полиметилена (см. фиг. 22) такое отличие $3\langle r^4\rangle/5\langle r^2\rangle^2$ от единицы имеет место, когда $|i-j|$ меньше чем примерно 60 связей. Величина $\langle r_{ij}^2\rangle^{1/2}$ такого отрезка цепи равна или меньше 30 Å. Для получения информации о расстояниях такого порядка необходимо, конечно, исследовать рассеяние рентгеновских лучей, так как практически требуемые значения μ можно получить лишь в случае рентгеновских лучей. Приведенное среднеквадратичное межсегментное расстояние 30 Å можно сопоставить со средним диаметром полиметиленовой цепи около 5 Å. Очевидно, аппроксимация рассеивающих элементов (например, групп CH_2) точечными центрами не справедлива, когда r_{ij} равно всего 30 Å. Отсюда можно сделать вывод, что для клубкообразных молекул с гибкостью, сравнимой или немногим меньшей, чем для полиметилена, исключение высших членов ряда в (9.14) оправдано при всех комбинациях параметров, когда справедлива замена рассеивающих групп точечными центрами. Лишь для очень жестких цепей, например для поли-L-пролина (см. стр. 297), могут возникнуть такие условия, что окажется необходимым учитывать члены более высокого порядка, чем включенные в (9.14).

В действительности для наиболее гибких цепей в приближении точечных центров рассеяния при всех условиях (т. е. при любых достижимых μ) ряд в скобках (9.14) можно заменить на единицу, так что

$$G_{ij}(\mu)=\exp\left(-\frac{\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle}{6}\right) \qquad (9.15)$$

и

$$P(\mu)=(n+1)^{-2}\sum_{i,j}\exp\left(-\frac{\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle}{6}\right). \qquad (9.16)$$

---

[1]) В выражениях (9.14) — (9.16) опущен индекс нуль при $\langle r_{ij}^2\rangle$ и $\langle r_{ij}^4\rangle$, обозначающий невозмущенное состояние. Эти выражения применимы для возмущенных цепей, если только распределение сохраняет сферическую симметрию. В последующих выражениях, в которых предполагается, что $\langle r_{ij}^2\rangle$ не зависит от n и от расположения участка i, j в цепи, строго говоря, необходимо указывать, что состояние не возмущено. Практически обычно можно пренебречь эффектом исключенного объема, используя, однако, истинные моменты $\langle r_{ij}^2\rangle$, а не их невозмущенные значения (см. ниже).

Этот результат получил Дебай [2]; Кратки и Пород [3] использовали его при анализе рассеяния рентгеновских лучей цепными молекулами. Эти выражения эквивалентны гауссову приближению для $W(\mathbf{r}_{ij})$. Из проведенного анализа, а также из гл. 8 следует, что условия справедливости (9.15) и (9.16), т. е. условия того, что фурье-образ $W(\mathbf{r})$ соответствует гауссовой функции, менее строги, чем условия того, что сама функция $W(\mathbf{r})$ является гауссовой. Отметим также, что обрыв ряда для $G_{ij}(\mu)$ в (9.14) на втором члене соответствует выражению (8.76) для $W(\mathbf{r}_{ij})$, в котором опущены коэффициенты после g_4.

Для достаточно больших значений $|i-j|$ можно считать, что $\langle r_{ij}^2\rangle$ пропорционально $|i-j|$, конечно, если цепь не возмущена за счет исключенного объема и соответствующих взаимодействий дальнего порядка. При этих условиях

$$\langle r_{ij}^2\rangle = \langle r_{ij}^2\rangle_0 = C_\infty m l^2,$$

где $m=|i-j|$. Подстановка в формулу (9.16) дает

$$P(\mu)=(n+1)^{-2}\sum_{i,\,j}\exp\left(-\frac{\mu^2 C_\infty m l^2}{6}\right). \qquad (9.17)$$

В области малых значений μ, отвечающих экспериментам по рассеянию света, показатели экспонент в слагаемых ряда (9.16) имеют заметную величину лишь для больших значений $\langle r_{ij}^2\rangle$, т. е. для больших m. Следовательно, зависимость $P(\mu)$ от угла рассеяния ϑ определяется теми парами сегментов ij, для которых $m=|i-j|$ велико. Поэтому для достаточно длинных цепных молекул, исследуемых в области малых μ, справедливо выражение (9.17), в котором предполагается, что $\langle r_{ij}^2\rangle$ пропорционально m. Заменяя суммирование в (9.17) интегрированием и вводя дополнительные приближения, справедливые для больших n, получаем [1])

$$P(\mu)=2n^{-2}\int_0^n (n-m)\exp\left(-\frac{\mu^2 C_\infty m l^2}{6}\right)dm=\frac{2}{v^2}(v-1+e^{-v}), \qquad (9.18)$$

[1]) Формулу (9.17) можно записать в виде

$$P(\mu)=(n+1)^{-1}+2(n+1)^{-2}\sum_{m=1}^{n}(n-m+1)\exp\left(-\frac{\mu^2 C_\infty m l^2}{6}\right).$$

Замена суммирования интегрированием дает [4]

$$P(\mu)=(n+1)^{-1}+\frac{2n}{v^2(n+1)^2}\left[(n-v)\exp(-v)+n(v-1)\exp\left(-\frac{v}{n}\right)\right],$$

что сводится к (9.18) при $n\gg 1$ и $v/n\ll 1$. Проведенный критический анализ показывает, что это выражение в действительности менее точно, чем (9.18); исключение членов порядка $1/n$ частично компенсирует [4] ошибку, связанную с заменой суммирования интегрированием.

где

$$v = \frac{\mu^2 C_\infty n l^2}{6}. \tag{9.19}$$

Для $v < \sim 3$ имеем

$$P(\mu) = 1 - \frac{v}{3} + \frac{3}{4}\left(\frac{v}{3}\right)^2 - \frac{9}{20}\left(\frac{v}{3}\right)^3 + \ldots . \tag{9.18'}$$

Формула (9.18) получена Дебаем [2]. Из ее вывода следует, что она предполагает: 1) подавление возмущений за счет взаимодействий дальнего порядка, связанных с эффектом исключенного объема (это условие выполняется в Θ-точке, где $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$), и 2) пропорциональность между $\langle r_{ij}^2 \rangle$ и $m = |i - j|$. Выполнение второго условия требует не только большой длины цепи, но также и малых μ [малое ϑ и (или) большое λ], так что $|i - j|$ для существенных членов в (9.16) оказывается очень большим. В связи с этим необходимо отметить, что это приближение является гораздо более сильным, чем гауссово приближение для фурье-образа $W(\mathbf{r}_{ij})$. Поэтому формулы (9.15) и (9.16) применимы в гораздо более широком интервале условий, чем формула (9.17). Формула (9.18), в которой v определяется (9.19) (см. ниже), столь же ограничена, как и формула (9.17). Эти формулы справедливы лишь для очень длинных цепей, исследуемых при малых значениях μ, т. е. в области рассеяния света.

Молекулярное рассеяние ($v < 3$)

Целесообразно рассмотреть отдельно рассеяние при малых значениях v, когда все пары групп i, j дают заметный вклад в функцию $P(\mu)$, и рассеяние при больших v, когда вклад далеко отстоящих пар атомов пренебрежимо мал [см. (9.16)]. Хотя резкая граница между этими областями отсутствует, можно считать, что первый случай отвечает $v < \sim 3$, а второй $v > \sim 3$. Как следует из (9.1) и (9.19) [см. также (9.19″)], условие $v < 3$ выполняется в опытах по рассеянию света при всех углах ϑ, если $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ не больше чем 0,15 λ. Эту область рассеяния мы будем называть областью молекулярного рассеяния, так как при этом все возможные пары в молекуле дают заметный вклад в функцию рассеяния. При существенно больших значениях v, достигаемых либо при использовании рентгеновских лучей, либо за счет увеличения $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$ (например, увеличения n), рассеяние имеет *субмолекулярный* характер, т. е. длины участков цепи, содержащих пары, которые вносят заметный вклад в рассеяние, значительно меньше, чем полная длина цепи n. Рассмотрим сначала область $v < 3$, которая включает обычное оптическое рассеяние и может включать также рассеяние рентгеновских лучей либо короткими цепями, либо более длинными цепями, но при очень малых углах ϑ.

В пределе $n \to \infty$ определение v (9.19) эквивалентно выражению

$$v = \frac{\mu^2 \langle r^2 \rangle_0}{6} = \mu^2 \langle s^2 \rangle_0.$$

Ошибку, обусловленную применением выражения (9.18) для конечных цепей с взаимодействиями дальнего порядка, можно частично уменьшить, если ввести новое определение v в виде

$$v = \frac{\mu^2 \langle r^2 \rangle}{6} \tag{9.19'}$$

или

$$v = \mu^2 \langle s^2 \rangle, \tag{9.19''}$$

где $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$ относятся к *конечной цепи* длины n, а не равны $C_\infty n l^2$, как это получается при формальном выводе формулы (9.18) [см. (9.19)]. Такое изменение, хотя и является чисто эмпирическим, очевидно, уменьшает ошибку, обусловленную тем, что возмущенная конечная цепь не может удовлетворять двум условиям, сформулированным в конце предшествующего раздела. Выражение (9.19') соответствует определению величины v, введенному в гл. 8 [см. (8.19)]. Альтернативные определения (9.19') и (9.19'') эквивалентны лишь для невозмущенных цепей в пределе $n \to \infty$.

Легко понять, что при замене в (9.19') и (9.19'') $\langle r^2 \rangle_0$ и $\langle s^2 \rangle_0$ на $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$ необходимость первого из упомянутых условий отпадает [1]). Менее ясно, почему такая замена приводит к ослаблению второго условия. Меньшие значения используемых величин по сравнению с $C_\infty n l^2/6$, конечно, уменьшают ошибку, обусловленную применением (9.18) к конечным цепям, хотя степень такого уменьшения не очевидна.

Численные расчеты [4] для цепей полиметилена из 10 и 263 связей показали, что $P(\mu)$, вычисленное по формуле (9.18) с $v = \mu^2 \langle s^2 \rangle_0$ [формула (9.19'')], близко к $P(\mu)$, вычисленному по формуле (9.16), если пользоваться точными значениями $\langle r_{ij}^2 \rangle_0$ для участков длиной $|i-j|$ в отдельных членах суммы [2]). Определение v по формуле (9.19') менее удачно, хотя и значительно лучше, чем по формуле (9.19). Таким образом, оказывается, что можно преодолеть исходные предпосылки и расширить область применимости формулы Дебая (9.18), если полуэмпирически ввести v с помощью формулы (9.19'').

[1]) Проводившиеся исследования влияния эффекта исключенного объема на $P(\mu)$ или $P(\vartheta)$ не решают вопроса, поскольку они основываются на произвольном допущении о характере зависимости возмущения, обозначаемого обычно α, от m. Предполагаемая зависимость $\alpha \sim m^{\varepsilon}$, где ε меньше единицы, очевидно, не верна, и поэтому ошибка при использовании этой зависимости для возмущенных цепей оказывается большей, чем при замене в (9.16), (9.19') и (9.19'') $\langle r^2 \rangle_0$ на $\langle r^2 \rangle$.

[2]) Различие между величиной $\langle r_{ij}^2 \rangle$ для участка внутри цепи бесконечной длины и величиной $\langle r_n^2 \rangle_0$ для конечной цепи длиной $n = i - j$ пренебрежимо мало (см. стр. 163), и мы его не учитываем.

Формула (9.9) дает разложение $P(\mu)$, справедливое в области молекулярного рассеяния. Учет гибкости цепей, проводимый путем усреднения r_{ij}^2 и высших четных степеней r_{ij} по всем конфигурациям, приводит к выражению

$$P(\mu)=1-\frac{2}{3!}S_2\mu^2+\frac{2}{5!}S_4\mu^4-\frac{2}{7!}S_6\mu^6+\ldots, \tag{9.20}$$

где

$$S_{2k}=(n+1)^{-2}\sum_{0\leqslant i<j\leqslant n}\langle r_{ij}^{2k}\rangle. \tag{9.21}$$

Очевидно, $S_2=\langle s^2\rangle$. Выражение (9.20) получается также из (9.10) и (9.11) путем разложения $(\mu r_{ij})^{-1}\sin(\mu r_{ij})$ в ряд. Учитывая (9.19″), функцию $P(\mu)$ в (9.20) можно представить в виде

$$P(\mu)=1-\frac{v}{3}+\frac{3S_4}{20S_2^2}\left(\frac{v}{3}\right)^3-\frac{3S_6}{280S_2^3}\left(\frac{v}{3}\right)^3+\ldots, \tag{9.20′}$$

где $v=\mu^2S_2$. Ряды (9.20) и (9.20′) сходятся при $v<3$. В пределе $n\to\infty$, если не действуют возмущения дальнего порядка, выражение (9.20′) должно сходиться к (9.18). Возмущения дальнего порядка сказываются на (9.18) и (9.18′), но не влияют на (9.20) и (9.20′). Сравнивая (9.18′) с (9.20′), получаем, что в указанном пределе

$$\begin{aligned} S_2&=\langle s^2\rangle_0=\frac{1}{6}\langle r^2\rangle_0, & S_4&=5\langle s^2\rangle_0^2=\frac{5}{36}\langle r^2\rangle_0^2,\\ S_6&=42\langle s^2\rangle_0^3=\frac{7}{36}\langle r^2\rangle_0^3, & S_{2k}&=\frac{(2k+1)!}{(k+2)!}S_2^k. \end{aligned} \tag{9.22}$$

Индекс нуль в (9.22) показывает, что эти предельные соотношения выполняются лишь для невозмущенных цепей.

Можно получить [4] весьма полезное разложение $P(\mu)$, если в (9.20′) выделить дебаевское выражение (9.18). Тогда

$$\begin{aligned} P(\mu)=\left(\frac{2}{v^2}\right)\left(v-1+e^{-v}\right)\Big\{1-\frac{3}{4}\left[1-\frac{S_4}{5S_2^2}\right]\left(\frac{v}{3}\right)^2-\\ -\frac{3}{4}\left[\left(1-\frac{S_4}{5S_2^2}\right)-\frac{3}{5}\left(1-\frac{S_6}{42S_2^3}\right)\right]\left(\frac{v}{3}\right)^3-\ldots\Big\}. \end{aligned} \tag{9.23}$$

Отклонение от формулы Дебая, модифицированной путем переопределения v (см. выше), выражается в этом случае через старшие члены ряда в скобках.

Для рассеяния в оптической области спектра обычно рассматривают величину, обратную интенсивности рассеяния. Эта величина $P^{-1}(\mu)$ имеет вид

$$P^{-1}(\mu)=1+\frac{v}{3}+\left(1-\frac{3S_4}{20S_2^2}\right)\left(\frac{v}{3}\right)^2+\left(1-\frac{3S_4}{10S_2^2}+\frac{3S_6}{280S_2^3}\right)\left(\frac{v}{3}\right)^3+\ldots \tag{9.24}$$

Выражения (9.20′), (9.23) и (9.24) описывают угловую зависимость интенсивности рассеяния с помощью рядов по степеням $v/3$. Возможность применения каждого из этих эквивалентных выражений для $P(\mu)$ определяется сходимостью рядов, что в свою очередь зависит в первом приближении от величины $v = S_2\mu^2 = [4\pi \sin(\vartheta/2)]^2 \langle s^2 \rangle/\lambda^2$. Чтобы определить относительный вклад третьего (квадратичного по v и, следовательно, по $\sin^2 \vartheta/2$) члена ряда, необходимо оценить как $S_2 = \langle s^2 \rangle$, так и S_4. Расчеты $\langle s^2 \rangle_0$ для невозмущенной цепи рассмотрены в гл. 4 (стр. 126); те же методы могут быть применены для расчета S_4 невозмущенных цепей.

Действительно, преобразуя выражение (4.96) с помощью тех же действий, которые позволили вывести из (4.25) формулу (4.35), получаем

$$\langle r_{ij}^4 \rangle_0 = 4Z^{-1}\mathbf{J}^*\mathbf{U}_1^{(i)} [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0] \mathscr{K}_{i+1}^{(j-1)} \begin{bmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \\ \mathbf{E}_\nu \end{bmatrix} \mathbf{U}_{j+1}^{(n-j)}\mathbf{J}, \qquad (9.25)$$

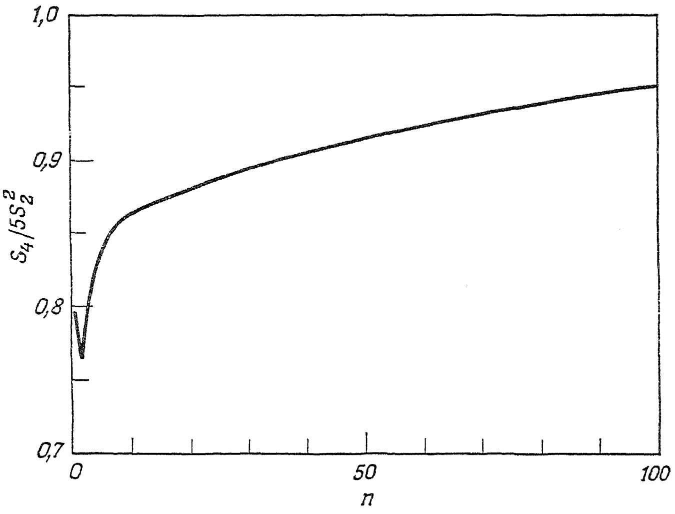
где $\mathscr{K}$ определяется выражением (4.95). Индексы i и j здесь заменяют h и k в (4.35) (см. также фиг. 11). Расчет величины S_4, определяемой выражением (9.21) при $k = 2$, можно провести тем же путем, который использовался для получения (4.54) из (4.35). В результате получаем

$$S_4 = 4(n+1)^{-2} Z^{-1} \mathscr{Y}^* \begin{bmatrix} \mathbf{U} & [\mathbf{E}_\nu 0 \ldots 0]\mathscr{K} & (l^4/4)\mathbf{U} \\ 0 & \mathscr{K} & \mathscr{K}[0 \ldots 0\, \mathbf{E}_\nu]^T \\ 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_1^{(n)} \mathscr{Y}, \qquad (9.26)$$

где матрицы статистических весов $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_n$ для концевых связей положены равными единичным матрицам $\mathbf{E}_\nu$. Этот результат относится, конечно, к невозмущенным цепям.

Квадратная матрица имеет порядок $27\nu \quad 27\nu$. В случае цепей с независимым вращением связей выражение упрощается, причем упрощение легко произвести, если учесть соответствие между (4.97) и (4.98), с одной стороны, и (4.96) и (4.95) — с другой.

На фиг. 96 показаны результаты расчета $S_4/5S_2^2$, проведенного [4] для цепи полиметилена при температуре около 140° С. Значения S_2 получены из расчета, представленного на фиг. 21; значения S_4 рассчитаны по формуле (9.26) для того же набора параметров (см. подпись к фиг. 20), которым мы пользовались в гл. 5 и 8 для иллюстративных целей. Как и следовало ожидать, приближение $S_4/5S_2^2$ к асимптотическому значению, равному единице [см. (9.22)], происходит еще медленнее, чем в случае $\langle r^4 \rangle_0/\langle r^2 \rangle_0^2$, представленном на фиг. 22. Хотя сходимость при росте n медленная, величина $S_4/5S_2^2$



Фиг. 96. Зависимость отношения $S_4/5S_2^2$, где S_{2k} определяется выражением (9.21), от длины цепи для полиметилена при 140° С [4]. Значения параметров приведены в подписи к фиг. 20.

при всех значениях n превосходит 0,8. Исключение составляет случай $n = 2$, где рассматриваемая величина имеет острый минимум. Численные расчеты [4] S_{2k} для коротких цепей полиметилена до $n = 10$ показали, что отношения, содержащиеся в высших членах ряда, т. е. $S_6/42\,S_2^3$ и т. п., также близки к асимптотическим значениям, даже при столь малых значениях n.

Анализ показывает, что ряд (9.24) для $P^{-1}(\mu)$ сходится быстрее, чем ряд (9.20′) для $P(\mu)$. Коэффициенты обоих рядов с увеличением длины цепи стремятся к постоянным значениям. Ряд (9.23) сходится еще быстрее, чем ряды (9.20′) и (9.24), и его коэффициенты стремятся к нулю при увеличении n. Следующие за единицей члены малы во всей области молекулярного рассеяния $0 < v < 3$ даже для сравнительно коротких цепей. Таким образом, формула Дебая (9.18), в которой величина v переопределена с помощью (9.19″), оказывается применимой при значениях n, намного меньших, чем значения, следующие из вывода формулы Дебая и связанные с определением v по формуле (9.19). В случае полиметилена определение $v = \mu^2 \langle s^2 \rangle$ позволяет воспользоваться формулой (9.18) в качестве прекрасного приближения даже для цепей с $n = 100$, когда значения v, при которых $P(\mu)$ заметно отличается от единицы, могут быть получены лишь при рассеянии рентгеновских лучей.

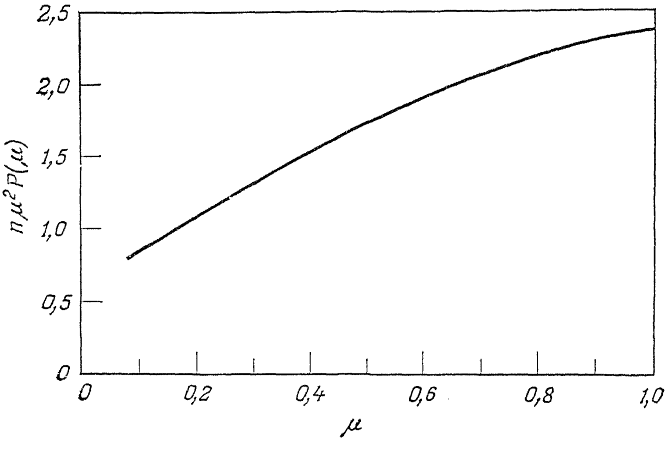
Субмолекулярное рассеяние ($v \gg 3$)

Для больших значений v интенсивность $I(\vartheta)$ рассеяния молекулой становится пропорциональной ее длине. Поэтому при $v \gg 3$ удобно рассматривать интенсивность рассеяния в расчете на рассеивающий элемент, т. е. величину, которая при больших n равна $n^{-1}I(\vartheta)$ и, следовательно, пропорциональна $nP(\mu)$. При этих условиях мы получаем

$$nP(\mu) = n^{-1}\sum_{i,j} \exp\left(-\frac{\mu^2\langle r_{ij}^2\rangle}{6}\right) =$$

$$= 2\sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu^2\langle r_m^2\rangle}{6}\right), \quad \lim n \to \infty. \qquad (9.27)$$

Таким образом, в случае очень длинных цепей интенсивность рассеяния в расчете на рассеивающий элемент или группу не зависит от



Фиг. 97. Зависимость от μ функции рассеяния $n\mu^2P(\mu)$, рассчитанной [4] по формуле (9.27) для цепи полиметилена при $v \gg 3$ (μ выражено в обратных ангстремах).

длины цепи. Физический смысл этого результата ясен из предшествующего обсуждения.

Если $\langle r_m^2\rangle$ пропорционально m во всей области, где $\mu^2\langle r_m^2\rangle/6$ заметно отличается от нуля, то показатели экспонент в (9.27) можно заменить на $m\mu^2(\langle r^2\rangle/n)_\infty/6 \equiv m\mu^2(\langle s^2\rangle/n)_\infty$, и суммирование ряда дает

$$nP(\mu) = \frac{2}{\mu^2(\langle s^2\rangle/n)_\infty}. \qquad (9.27')$$

Этот результат непосредственно следует из формулы Дебая (9.18) в пределе очень больших v. Однако в общем случае предположение о пропорциональности между $\langle r_m^2 \rangle$ и m не справедливо при условиях, когда $v \gg 3$. При этом для определения суммы (9.27) необходимо пользоваться значениями $\langle r_m^2 \rangle$, найденными для каждого участка длины m.

На фиг. 97 представлена зависимость от μ функции $n\mu^2 P(\mu)$, рассчитанной [4] по формуле (9.27) на основе значений $\langle r_m^2 \rangle$ для конечных участков цепи полиметилена. Рассматриваемый диапазон соответствует рассеянию рентгеновских лучей. В противоположность результату, следующему из (9.27′), согласно которому функция $n\mu^2 P(\mu)$ должна быть постоянной, в рассмотренном случае функция растет с увеличением μ. Кривая демонстрирует возможность применить рассеяние рентгеновских лучей в качестве метода изучения конфигурационных характеристик цепных молекул. Этот подход особенно привлекателен, так как он позволяет «отбирать» конфигурации сравнительно коротких участков длинных цепей [5, 6]. Оценка возможностей этого метода требует детального анализа большего числа различных молекулярных цепей.

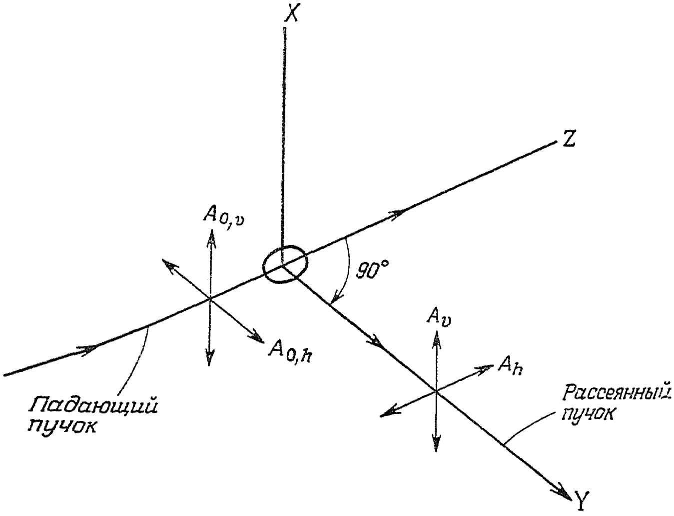
§ 2. ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ РАССЕЯНИИ СВЕТА

По очевидным физическим причинам свет, рассеянный под прямым углом к падающему пучку, преимущественно плоско поляризован. Если рассеивающие молекулы или частицы оптически изотропны, т. е. если их поляризуемости во всех направлениях одинаковы, то свет, рассеянный под углом 90°, полностью плоско поляризован [1]). Направление поляризации таково, что электрический вектор перпендикулярен плоскости, определяемой падающим и рассеянным лучами. Будем считать эту плоскость поляризации вертикальной, а плоскость, в которой лежат падающий и рассеянный лучи, горизонтальной (фиг. 98). Направление поляризации света, рассеянного под углом 90° изотропными частицами, не зависит от поляризации падающего света; вклад вносит лишь его вертикальная компонента.

В случае когда рассеивающие частицы оптически анизотропны, т. е. когда их оптические поляризуемости в разных направлениях не равны друг другу, рассеянный свет содержит помимо основной вертикально поляризованной компоненты также и горизонтально поляризованную компоненту. Это не выполняется лишь для рассеивающих частиц, ориентированных так, что одна из главных осей тензора поляризуемости параллельна направлению распро-

[1]) Многократное рассеяние вносит вклад в деполяризованную (горизонтальную) компоненту света, наблюдаемого под любым углом, в том числе и под углом 90°. Это следует из того, что углы рассеяния при последовательных актах, вообще говоря, отличаются от 90°. В дальнейшем мы будем предполагать, что многократное рассеяние подавлено.

странения падающего света. Для всех прочих ориентаций (в предположении, что падающий свет не поляризован) оптически анизотропные частицы дают вклад в горизонтальную компоненту излучения, рассеянного под углом 90°. Мы интересуемся здесь тем случаем, когда ориентации молекул или рассеивающих частиц ничем не ограничены и любая ориентация имеет равную вероятность. Таким



Фиг. 98. Диаграмма, демонстрирующая поляризацию света, рассеянного под углом 90° к падающему по оси Z лучу.

Показаны направления вертикальной A_{0v} и горизонтальной A_{0h} компонент падающего света и вертикальной A_v и горизонтальной (деполяризованной) A_h компонент рассеянного света.

образом, рассеивающая среда изотропна в макроскопическом смысле, хотя составляющие ее молекулы анизотропны. При этом необходимо провести соответствующее усреднение деполяризации рассеянного света по всем ориентациям рассеивающих частиц.

Общая формулировка

Предположим, что падающий свет с амплитудой $\mathbf{A}_0$ и интенсивностью $I_0 = A_0^2$ распространяется вдоль оси Z лабораторной системы координат (фиг. 98). Разложим $\mathbf{A}_0$ на вертикальную и горизонтальную компоненты, т. е. на компоненты вдоль осей X и Y системы координат, показанной на фиг. 98. Лучи, рассеянные под углом 90°, распространяются вдоль оси Y. Свяжем с каждой рассеивающей частицей систему координат и введем в этой системе координат тензор поляризуемости частицы α. Оси локальных систем координат

либо могут выбираться вдоль главных осей α, либо могут быть направлены иначе,— конкретный выбор направлений осей зависит от условий, которые мы обсудим ниже. Пусть α_1 — тензор поляризуемости частицы в лабораторной системе координат XYZ при заданной ориентации частицы в этой системе. Тогда амплитуда света, рассеянного под углом 90° и содержащего вертикальную (X) и горизонтальную (Z) компоненты, равна

$$\mathbf{A} = \text{const} \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \alpha_L \mathbf{A}_0, \tag{9.28}$$

где

$$\alpha_L = \mathbf{R}^T \alpha \mathbf{R}, \tag{9.29}$$

а $\mathbf{R}$ — ортогональная матрица преобразования лабораторной системы координат в систему координат, в которой записан тензор α, т. е. $\mathbf{R}$ описывает ориентацию частицы. Константа равна $4\pi^2/\lambda^2 a$ (где a — расстояние от рассеивающего центра до наблюдателя); в дальнейшем она не будет нас интересовать.

Если падающий свет линейно поляризован по вертикали, то

$$\mathbf{A} = \text{const} \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \mathbf{R}^T \alpha \mathbf{R} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{9.30}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} A_v &= \text{const}\, A_0 \sum_{s,\,t} R_{s1} R_{t1} \alpha_{st}, \\ A_h &= \text{const}\, A_0 \sum_{s,\,t} R_{s3} R_{t1} \alpha_{st}, \end{aligned} \tag{9.31}$$

где v и h обозначают соответственно вертикально и горизонтально поляризованные компоненты рассеянного излучения, а s, $t = 1, 2, 3$ нумеруют оси системы координат, связанной с рассеивающей частицей. Амплитуды A_v и A_h и соответствующие интенсивности, равные квадратам амплитуд, получены при фиксированной ориентации частицы, определяемой матрицей $\mathbf{R}$. Требуемые интенсивности получаются путем усреднения по всем ориентациям. Так, например,

$$\frac{I_v}{I_0} = K \sum_{s,\,t,\,s',\,t'} \left(\overline{R_{s1} R_{t1} R_{s'1} R_{t'1}}\right) \alpha_{st} \alpha_{s't'}, \tag{9.32}$$

где K — постоянная. Черта обозначает усреднение по всем ориентациям с равными весами. Аналогичное выражение получается для I_h/I_0. Усреднение легко проводится, если выразить $\mathbf{R}$ через эйлеровы углы и проинтегрировать по всем значениям углов; при этом те члены суммы, которые обращаются в нуль по соображениям симметрии, с самого начала можно отбросить.

Расчет средних в (9.32) упрощается, если представить α в канонической форме, т. е. если выбрать локальную систему координат так, что ее оси направлены вдоль главных осей тензора поляризуемости α. Тогда отличными от нуля будут лишь те члены суммы, для которых $s = t$ и $s' = t'$, так что усредняемые величины будут иметь вид $\cos^2\chi_s \cos^2\chi_{s'}$, где χ_s и $\chi_{s'}$ — углы между лабораторной осью 1 и главными осями s и s' соответственно. При $s = s'$ усреднение дает $\overline{\cos^4\chi_s} = 1/5$; при $s \neq s'$ получаем 1/15. Вычисление по формуле (9.32) приводит к хорошо известному результату [7, 8]

$$\frac{I_v}{I_0 K} = \bar{\alpha}^2 + \frac{4}{45}\gamma^2, \tag{9.33}$$

где $\bar{\alpha}$ и γ определяются выражениями [7—9]

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}, \tag{9.34}$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2\right]. \tag{9.35}$$

Одним индексом отмечены главные компоненты α_1, α_2, α_3 тензора α. Величина $\bar{\alpha}$ представляет собой среднюю поляризуемость, γ — мера анизотропии α.

Аналогичное вычисление относительной горизонтальной интенсивности $I_h/I_0 = (A_h/A_0)^2$ [см. (9.31)] дает [7—9]

$$\frac{I_h}{I_0 K} = \frac{1}{15}\gamma^2. \tag{9.36}$$

При применении этих выражений к жидкостям и растворам нужно заменить $\bar{\alpha}$ и γ их эффективными значениями, учитывающими влияние внутреннего поля за счет поляризации среды. Если внутреннее поле может быть описано формулой Лорентц — Лоренца и на него не влияют флуктуации плотности [32], то каждую из этих величин нужно умножить на $(\tilde{n}^2 + 2)/3$, где $\tilde{n}$ — показатель преломления среды. В общем случае дополнительные вклады в I_v/I_0 вносят также флуктуации плотности и неидеальность раствора. В достаточно разбавленных растворах, если I_v выражает лишь вклад растворенного вещества, этими поправками можно пренебречь. При этом сохраняется форма выражений (9.33) и (9.36).

Поскольку практически невозможно осуществить приведение α к канонической (диагональной) форме для всех конфигураций молекулы (которая до сих пор рассматривалась как жесткое тело), для дальнейшего необходимы более общие определения $\bar{\alpha}$ и γ, чем обычные определения, даваемые выражениями (9.34) и (9.35) [7, 8]. Как $\bar{\alpha}$, так и γ являются инвариантами тензора α [9]. Первая из этих

величин равна

$$\bar{\alpha}=\frac{1}{3}\,\mathrm{Sp}\,\alpha\cdot \tag{9.37}$$

Величину γ удобно выразить через тензор β, построенный из тензора α и имеющий равный нулю след [10]:

$$\beta=\sqrt{3/2}\,(\alpha-\bar{\alpha}\mathrm{E}). \tag{9.38}$$

Легко видеть, что если α выражено в канонической форме, то γ^2 определяемое выражением (9.35), равно сумме квадратов всех элементов β. Это можно выразить соотношением

$$\gamma^2=\mathrm{Sp}\,(\beta^T\beta).$$

Величина в правой части этого соотношения представляет собой инвариант для любого тензора второго порядка β. Другими словами, соотношение (9.38) должно выполняться для тензора α, выраженного в любой системе координат, связанной с главными осями α любыми поворотами. Поскольку тензор β так же, как и тензор α, симметричен, получаем [1])

$$\gamma^2=\mathrm{Sp}\,(\beta\beta)=\sum_{s,t}\beta^2_{st}. \tag{9.39}$$

Из (9.38) и (9.39) следует [11]

$$\gamma^2=\frac{1}{2}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})^2+(\alpha_{11}-\alpha_{33})^2+(\alpha_{22}-\alpha_{33})^2\right]+ \\ +3\,(\alpha_{12}^2+\alpha_{13}^2+\alpha_{23}^2), \tag{9.40}$$

где α представлено в произвольной системе координат.

«Степень деполяризации» при рассеянии вертикально поляризованного света равна

$$\rho_v\equiv\frac{I_h}{I_v}=\frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2+4\gamma^2}\cdot \tag{9.41}$$

Падающий горизонтально поляризованный свет дает равные вклады в горизонтальную и вертикальную компоненты света, рассеянного под углом 90°; интенсивности обеих компонент определяются выражением (9.36). Таким образом, в случае исходного неполяризованного излучения степень деполяризации имеет вид

$$\rho=\frac{6\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2+7\gamma^2}\cdot \tag{9.42}$$

---

[1]) Можно также определить γ^2 следующим образом: $\gamma^2=\mathrm{Sp}\,(\alpha\alpha-\mathrm{adj}\,\alpha)$, где $\mathrm{adj}\,\alpha=|\,\alpha\,|\,\alpha^{-1}$ — присоединенная матрица, образованная из α ($|\,\alpha\,|$ — детерминант α). Из этого определения γ^2 непосредственно следует (9.40).

Наша дальнейшая задача состоит в определении тензора α для цепных молекул. Мы воспользуемся для этого валентно-оптической схемой и ее исходными предпосылками [12]. Мы будем характеризовать каждую связь тензором поляризуемости (обычно этот тензор цилиндрически симметричен, однако это условие не является обязательным при последующем анализе). Предполагается, что тензор поляризуемости связи, выраженный в системе координат этой связи, не зависит от конфигурации цепи. Поляризуемость α молекулы в целом представляет собой тензорную сумму вкладов всех отдельных связей молекулы. Эта сумма зависит, конечно, от конфигурации цепи, характеризуемой, например, набором $\{\varphi\}$ углов внутреннего вращения.

С точки зрения теоретического обоснования вопрос о справедливости валентно-оптической схемы при описании оптической анизотропии, проявляющейся в деполяризации при рассеянии света, в эффекте Керра (электрооптическом эффекте), в двойном лучепреломлении в потоке или в фотоупругом коэффициенте полимерной сетки, остается открытым [12—14]. Эксперимент также не позволяет найти достаточно строгие критерии из-за неточности экспериментальных данных, которая в ряде случаев весьма велика. Обычно [14, 15] в качестве основной причины отклонения от аддитивности, предполагаемой валентно-оптической схемой, рассматривают влияние внутреннего поля, которое обусловлено индуцированным излучением либо других частей молекулы, либо соседних молекул в жидкости или в твердом теле. Эти эффекты должны быть минимальными, когда интересующие нас молекулы находятся в состоянии чистой жидкости или растворены в соответствующем растворителе. При этом для учета внутреннего поля достаточно рассматривать изотропную непрерывную среду, характеризуемую, как обычно, средней оптической поляризуемостью или показателем преломления [16]. Валентно-оптическая схема, несомненно, нуждается в более детальной проверке, однако мы используем ее в этом и последующих параграфах, не делая никаких выводов о справедливости такого подхода.

Обычно целесообразно рассматривать группу связей i и, суммируя вклады отдельных связей, вводить тензор поляризуемости группы α_i. При этом группы нужно выбирать так, чтобы α_i, выраженное в системе координат, связанной с группой, не зависело от конфигурации цепи. Для выполнения этого условия необходимо, чтобы взаимная ориентация связей в группе была фиксирована и определялась лишь геометрией цепи, т. е. длинами связей и валентными углами θ. Отсюда следует, что в группу могут входить лишь связи, исходящие из одного атома. Для цепи полиметилена обычно выбирают группу CH_2; можно считать, что кроме двух связей C — H она содержит одну из связей C — C (см. ниже). В случае других цепей, для которых в группу входит боковая цепь, способная при-

нимать различные конфигурации, мы будем предполагать, что усреднение по этим конфигурациям можно проводить независимо от конфигураций главной цепи [1]).

Конфигурационные средние

В соответствии с принципом аддитивности, принимаемым в валентно-оптической схеме, для расчета величин $\bar{\alpha}$ и γ^2 в (9.42) нужно просуммировать вклады всех связей или групп, входящих в цепь. Затем необходимо усреднить полученные суммы по всевозможным конфигурациям цепи. Если придерживаться принятых в этой книге обозначений, то средние значения должны обозначаться $\langle\bar{\alpha}\rangle$ и $\langle\gamma^2\rangle$. Однако поскольку средние поляризуемости $\bar{\alpha}_i$ индивидуальных групп аддитивны и не зависят от ориентации групп, мы имеем

$$\langle\bar{\alpha}\rangle = \bar{\alpha} = \sum_i \bar{\alpha}_i \qquad (9.43)$$

и, следовательно, можно сохранить прежнее обозначение $\bar{\alpha}$. Таким образом, степень деполяризации цепной молекулы, полученная усреднением по всем конфигурациям молекулы, записывается в виде

$$\rho = \frac{6\langle\gamma^2\rangle}{45\bar{\alpha}^2 + 7\langle\gamma^2\rangle}. \qquad (9.44)$$

Наша основная задача сводится теперь к вычислению среднего значения $\langle\gamma^2\rangle$ анизотропии тензора поляризуемости α. С этой целью представим β (9.38) в виде суммы вкладов $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \ldots, \beta_{n+1}$ отдельных групп, причем вклад каждой группы выражен в системе координат, определяемой связью главной цепи с тем же индексом. Тогда тензор β всей молекулы, выраженный в системе координат первой связи, имеет вид

$$\beta = \beta_1 + \mathbf{T}_1\beta_2\mathbf{T}_1^T + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2\beta_2\mathbf{T}_2^T\mathbf{T}_1^T + \ldots = \\ = \sum_{i=1}^{n+1} (\mathbf{T}_1^{(i-1)})\, \beta_i\, (\mathbf{T}_1^{(i-1)})^T, \qquad (9.45)$$

где $\mathbf{T}_1^{(i-1)}$, как и выше, обозначает произведение $(i-1)$ последовательных множителей. Чтобы рассчитать среднее значение такой матрицы на основе методов, которые широко применяются в этой книге, нужно в каждом члене суммы произвести перестановку сомножителей так, чтобы матрицы преобразования $\mathbf{T}$ и $\mathbf{T}^T$ с одинаковым индексом стояли рядом друг с другом. Это можно

---

[1]) Учет зависимости α_i от конформации i-й или i-й и i — 1-й связей можно провести в рамках данного метода, если изменить матрицу $\mathscr{P}$ (9.53), введя различные γ_i (см. ниже) для разных состояний внутреннего вращения. Причина того, что мы считаем поляризуемость группы инвариантной, кроется не столько в ограниченности метода, сколько в нежелании вводить целый набор значений α_i (и, следовательно, γ_i).

сделать [16], если расположить элементы β_i в виде столбца (который мы обозначим γ_i) в следующем порядке:

$$\gamma_i = \begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{12} \\ \beta_{13} \\ \beta_{21} \\ \beta_{22} \\ \beta_{23} \\ \beta_{31} \\ \beta_{32} \\ \beta_{33} \end{bmatrix}_i \qquad (9.46)$$

Как и выше, индекс i относится к каждому элементу столбца. Если все γ_i выражены в одной и той же системе координат, то интересующая нас величина при заданной конфигурации цепи равна

$$\gamma^2 = \sum_{i, j}^{n+1} \gamma_i^T \gamma_j. \qquad (9.47)$$

Легко видеть, что для любых трех матриц **A**, **B** и **G** выполняется следующее соотношение, найденное Джерниганом [16]:

$$(\mathbf{AGB})^C = (\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}^T)\, \mathbf{G}^C, \qquad (9.48)$$

где индексом C обозначен столбец, образованный из элементов матрицы в последовательности (9.46). Если **A**, **G** и **B** заменить соответственно на $\mathbf{T}_1^{(i-1)}$, β_i и $(\mathbf{T}_i^{(i-1)})^T$, входящие в (9.45), то $\mathbf{G}^C$ будет соответствовать γ_i и, следовательно,

$$\gamma \equiv \beta^C = \sum_i (\mathbf{T}_1^{(i-1)} \otimes \mathbf{T}_1^{(i-1)})\, \gamma_i, \qquad (9.49)$$

где γ_i выражено в системе координат i-й связи. Применение теоремы о прямом произведении позволяет привести это выражение к виду [16]

$$\gamma = \sum_i (\mathbf{T} \otimes \mathbf{T})_1^{(i-1)}\, \gamma_i, \qquad (9.50)$$

где преобразования $\mathbf{T}_i$ с одинаковыми индексами объединены в общих множителях. Значение γ^2, усредненное по всем конфигурациям, равно

$$\langle \gamma^2 \rangle = \sum_{i=1}^{n+1} \gamma_i^T \gamma_i + 2 \sum_{1 \le i < j \le n+1} \gamma_i^T \langle (\mathbf{T} \otimes \mathbf{T})_i^{(j-i)} \rangle\, \gamma_j. \qquad (9.51)$$

Это выражение, содержащее сумму произведений матриц, имеет обычный вид; выражения такого рода встречались при рассмотрении второго момента вектора длины цепи **r** (см. гл. 4). (Это выражение напоминает также сумму V, рассматривавшуюся [17] при расчете четвертого момента **r**, см. стр. 137 и 138.) Действительно, заменяя **m**

в (4.24) на γ и $\mathbf{T}$ на $\mathbf{T} \otimes \mathbf{T}$, получаем [16] (см. (4.28))

$$\langle \gamma^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathscr{Y}^* \mathscr{F}_1^{(n+1)} \mathscr{Y}, \tag{9.52}$$

где

$$\mathscr{F}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & (\mathbf{U} \otimes \gamma^T) \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \| & (1/2)\gamma^2 \mathbf{U} \\ 0 & (\mathbf{U} \otimes \mathbf{E}_9) \| \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \| & \mathbf{U} \otimes \gamma \\ 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_i \tag{9.53}$$

— матрица порядка $11\nu \times 11\nu$.

Произведение последовательных множителей $\mathscr{F}_i^{(n+1)}$ в (9.52) содержит $n+1$ множитель, а не n множителей, как обычно. Это изменение связано с учетом $n+1$ группового тензора γ_i, включая тензоры двух концевых групп (см. ниже). Конечно, $\mathbf{T}_{n+1}$ не определяется и не требуется, так как применяется лишь результирующий псевдостолбец $\mathscr{F}_{n+1}$. Матрица $\mathbf{U}_{n+1}$ равна единичной матрице $\mathbf{E}_\nu$. Если концевые группы симметричны, как в случае *н*-алканов или цепи полиметилена, то $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_n = \mathbf{E}_\nu$, и матрицы преобразования $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_n$ строятся одинаково для всех поворотных состояний связей 1 и n. Очевидно, формулы (9.52) и (9.53) имеют общий характер. Ниже для иллюстрации они применяются к расчету оптической анизотропии *н*-алканов.

Как следует из полученных выражений, для гибких цепей достаточной длины $\langle \gamma^2 \rangle$ становится пропорциональным n. Поэтому, согласно (9.36), деполяризация рассеянного света I_h/I_0 в случае больших n является аддитивной функцией числа единиц. Полное рассеяние, будучи пропорциональным $\bar{\alpha}^2$ (если отвлечься от малых эффектов деполяризации), растет как n^2. Таким образом, степень деполяризации ρ [см. (9.44)] стремится к нулю при неограниченном увеличении длины цепи.

Рассмотрение цепей полиметилена

Для введения понятия поляризуемости групп на фиг. 99 схематически представлена цепь полиметилена. Для простоты концевые связи С — Н на обоих концах цепи произвольно рассматриваются как связи скелета цепи. Если таким путем определить нулевую связь, то система координат, определяемая связью 1, вводится по той же схеме, что и выше. Включим в метиленовую группу CH_2 две связи C_{i-1} — H_i, а также i-ю связь главной цепи, соединяющую i — 1-й и i-й атомы углерода. Будем считать, что концевая группа CH_3 содержит помимо двух связей C_0 — H_1 и связи C_0 — C_1 еще связь H_0 — C_0. Концевая группа $(CH_3)_{n+1}$ включает лишь три связи C_n — H_{n+1}. Как и выше,

$$\theta_i = \pi - \angle C_{i-1}C_iC_{i+1}, \qquad 0 < i < n.$$

Аналогичным образом определяются валентные углы в конце цепи

$$\theta_0 = \pi - \angle\, H_0C_0C_1,$$
$$\theta_n = \pi - \angle\, C_{n-1}C_nH_{n+1},$$

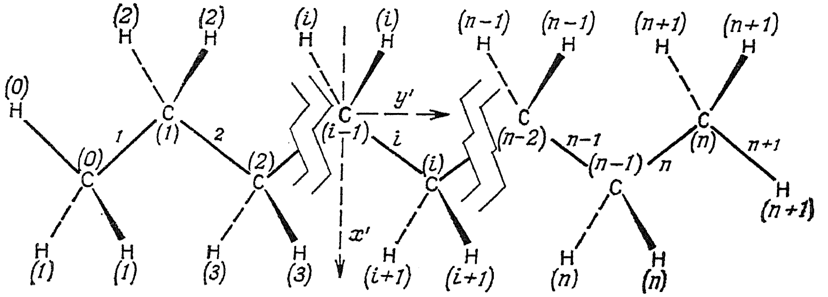
причем, конечно, $\theta_0 = \theta_n$. Кроме того, вводятся половинные углы

$$\psi_i = \left(\frac{1}{2}\right) \angle\, H_{i+1}C_iH_{i+1}.$$

Поскольку три связи у концевых атомов углерода эквивалентны,

$$\cos\psi_0 = \cos\psi_n = \left(\frac{1}{2}\right)(1 + 3\cos^2\theta_0)^{1/2}. \qquad (9.54)$$

Сумма тензоров поляризуемости двух связей C_{i-1} — H_i i-й группы CH_2 (при $1 < i < n+1$) может быть разложена по главным



Ф и г. 99. Схема цепи полиметилена.

Показана нумерация связей и атомов. Оси x' и y', лежащие в плоскости i — 1-й и i-й связей главной цепи, используются для определения тензора поляризуемости α_i i-й группы CH_2.

осям следующим образом (фиг. 99): ось x' вдоль биссектрисы угла $\angle\, H_iC_{i-1}H_i$ между этими связями, ось y' аналогично в плоскости C_{i-2}, C_{i-1} и C_i и ось z' перпендикулярно этим осям в плоскости двух связей C — H. Главные компоненты тензора поляризуемости двух связей C — H вдоль осей x', y', z' равны

$$2(\alpha_{\perp CH} + \Delta\alpha_{CH}\cos^2\psi_{i-1}),$$
$$2\alpha_{\perp CH}, \qquad (9.55)$$
$$2(\alpha_{\perp CH} + \Delta\alpha_{CH}\sin^2\psi_{i-1}).$$

Здесь $\Delta\alpha_{CH} = \alpha_{\parallel CH} - \alpha_{\perp CH}$ — разность параллельной и перпендикулярной компонент поляризуемости связи C — H. Порядковый индекс (i — 1 для i-й группы) для всех групп, кроме концевых, не существен, поскольку группы с i от 2 до n в полиметиленовой цепи эквивалентны.

Вычитая 1/3 следа тензора, определяемого (9.55), и умножая на $\sqrt{3/2}$, для вклада двух связей C — H в тензор группы β_i в соответ-

ствии с (9.38) получаем [16]

$$(\beta_{2\mathrm{CH}})_i=\sqrt{\frac{3}{2}}\Delta\alpha_{\mathrm{CH}}\begin{bmatrix}2\cos^2\psi_{i-1}-\frac{2}{3} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{2}{3} & 0\\ 0 & 0 & 2\sin^2\psi_{i-1}-\frac{2}{3}\end{bmatrix}. \qquad (9.56)$$

Тензор, очевидно, выражен в системе координат, определенной выше. Эта система координат связана с введенной в предшествующем параграфе системой координат i-й связи главной цепи $C_{i-1}-C_i$ вращением вокруг общей для обеих систем оси z на угол ξ_{i-1}, где

$$\xi_{i-1}=\frac{\pi-\theta_{i-1}}{2},\qquad 1<i<n+1. \qquad (9.57)$$

Преобразуя (9.56) к системе координат i-й связи и добавляя тензор $(\beta_{\mathrm{CC}})_i$ с нулевым следом для связи главной цепи, получаем [16] вклад в β от i-й внутренней метиленовой группы

$$\beta_i=\sqrt{\frac{3}{2}}\begin{bmatrix}\frac{2}{3}\Delta\alpha_{\mathrm{CC}}+2\left(\cos^2\xi\cos^2\psi-\frac{1}{3}\right)\Delta\alpha_{\mathrm{CH}} & -2(\sin\xi\cos\xi\cos^2\psi)\Delta\alpha_{\mathrm{CH}} & 0\\ -2(\sin\xi\cos\xi\cos^2\psi)\Delta\alpha_{\mathrm{CH}} & -\frac{1}{3}\Delta\alpha_{\mathrm{CC}}+2\left(\sin^2\xi\cos^2\psi-\frac{1}{3}\right)\Delta\alpha_{\mathrm{CH}} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}\Delta\alpha_{\mathrm{CC}}+2\left(\sin^2\psi-\frac{1}{3}\right)\Delta\alpha_{\mathrm{CH}}\end{bmatrix}_{i-1}. \qquad (9.58)$$

$$1<i<n+1.$$

Индекс $i-1$ около матрицы относится ко всем входящим в нее углам ξ и ψ.

Тензор β_1 для первой группы, определение которой дано выше, должен включать помимо вкладов связи C_0-C_1 и двух связей C_0-H_1, входящих в группу $(CH_2)_1$, дополнительный вклад связи H_0-C_0. Следовательно [16],

$$\beta_1=(\beta_{\mathrm{CH_2}})_1+\sqrt{\frac{3}{2}}\Delta\alpha_{\mathrm{CH}}\begin{bmatrix}\cos^2\theta_0-\frac{1}{3} & \sin\theta_0\cos\theta_0 & 0\\ \sin\theta_0\cos\theta_0 & \sin^2\theta_0-\frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}\end{bmatrix}. \qquad (9.59)$$

Член $(\beta_{CH_2})_1$, описывающий вклад первой группы CH_2, выражается в виде (9.58) при $\psi=\psi_0$ [см. (9.54)] и при $\xi=\xi_0$, где

$$\cos\xi_0=\frac{2\cos\theta_0}{(1+3\cos^2\theta_0)^{1/2}}. \tag{9.60}$$

Второй член в (9.59) дает вклад связи H_0-C_0, выраженный в системе координат первой связи.

Тензор $n+1$-й концевой группы также получается из (9.58), однако в этом случае вклад связи $C-C$ нужно заменить на вклад связи C_n-H_{n+1}. Отсюда [16]

$$\beta_{n+1}=$$

$$=\sqrt{6}\,\Delta\alpha_{CH}\begin{bmatrix}\cos^2\xi_n\cos^2\psi_n & -\sin\xi_n\cos\xi_n\cos^2\psi_n & 0\\ -\sin\xi_n\cos\xi_n\cos^2\psi_n & \sin^2\xi_n\cos^2\psi_n-\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & \sin^2\psi_n-\frac{1}{2}\end{bmatrix}, \tag{9.61}$$

где $\cos\psi_n$ определяется выражением (9.54), а

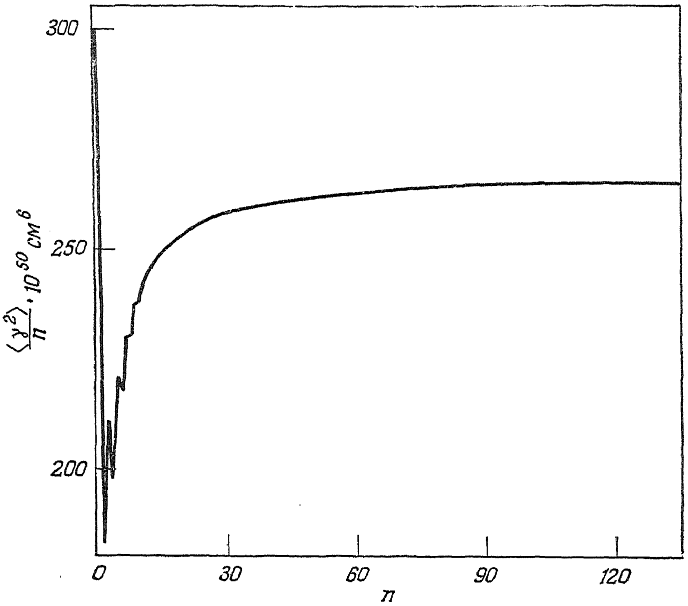
$$\cos\xi_n=\frac{1-3\cos^2\theta_n}{(1+3\cos^2\theta_n)^{1/2}}. \tag{9.62}$$

Для цепей *н*-алканов $\theta_{i-1}=68°$ и $\psi_{i-1}\approx 54{,}5°$ (в предположении, что $\angle HCH\approx\angle HCC$) при $1<i<n+1$. Концевые группы можно считать тетраэдрическими, так что $\cos\theta_0=\cos\theta_n=1/3$ и $\cos\psi_0=\cos\psi_n=\cos\xi_0=\cos\xi_n=1/\sqrt{3}$. На фиг. 100 приведены результаты расчетов, проведенных на этой основе [16]. Матрицы статистических весов **U** для цепи полиметилена выбирались такими же, как в предыдущих параграфах, за исключением того, что статистические веса брались при 25° С (см. стр. 157—161). Для поляризуемостей связей принимались значения Денбая [18] $\Delta\alpha_{CC}=18{,}6\cdot10^{-25}$ *см*^{3}, $\Delta\alpha_{CH}=2{,}1\cdot10^{-25}$ *см*^{3}. Расчеты других значений этих величин позволили установить для предельного случая достаточно длинных цепей следующее соотношение [16]:

$$\left(\frac{\langle\gamma^2\rangle}{n}\right)_\infty=1{,}27\,(\Delta\alpha_{CC}-1{,}95\Delta\alpha_{CH})^2. \tag{9.63}$$

Сходимость к пределу не является, однако, функцией лишь величины $\Delta\alpha_{CC}-1{,}95\,\Delta\alpha_{CH}$. Скорость сходимости сильно меняется в зависимости от значений анизотропий связей обоих типов.

Экспериментальные значения $\langle\gamma^2\rangle$ [11, 19], полученные из данных по деполяризации света, рассеянного различными жидкими *н*-алканами при n от 3 до 31, оказываются ниже, чем рассчитанные (фиг. 100). В некоторых случаях теория и эксперимент отличаются в два раза, хотя в целом различия сильно варьируют, отражая нере-



Ф и г. 100. Зависимость рассчитанного отношения инварианта тензора $\langle\gamma^2\rangle/n$ полиметилена от длины цепи n [16] (см. текст).

гулярность экспериментальных данных. Однако при увеличении длины цепи экспериментальные значения обнаруживают ту же тенденцию, что и рассчитанная кривая на фиг. 100.

§ 3. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Анализ двойного лучепреломления при растяжении аморфных нестеклообразных полимерных материалов как равновесного свойства исходит из предположения о том, что существует некоторая сетчатая структура. В этой структуре длинные цепные молекулы, образующие полимер, связаны друг с другом в некоторых точках. При отсутствии такой связи анизотропия, вносимая растяжением, устранялась бы за счет релаксационных процессов. *Поперечные сшивки* должны быть постоянными или по крайней мере должны сохраняться достаточно долгое время по сравнению с временем эксперимента. Составным элементом сетчатой структуры, который нас интересует, является *цепь*, т. е. участок вдоль молекулы от одной поперечной сшивки (или от точки ветвления любого рода) до другой [20]. Таким образом, в этом параграфе термин «цепь» имеет более узкий смысл. Мы будем считать, что все цепи имеют одинаковую длину n. Однако основные результаты не изменятся, если учесть распределение цепей по n.

Хотя на величину n не накладывается никаких ограничений, мы будем предполагать, что цепи обычно достаточно длинны, т. е. $n > 100$. Таким образом, аморфная сетка должна иметь свойства типичного каучука или эластомера.

Рассматриваемое нами свойство является макроскопическим; оно обусловлено вкладами большого числа цепей, или точнее составляющих их структурных единиц. Двойное лучепреломление системы определяется оптическими поляризуемостями этих единиц и их средним пространственным расположением. В этом смысле макроскопическое двойное лучепреломление отличается от деполяризации света, рассеянного свободной макромолекулой; как было показано, деполяризация определяется флуктуациями индивидуальных молекул около их средних конфигураций. Эти конфигурации изотропны, т. е. для длинных цепей $\langle\alpha\rangle = \bar{\alpha}\mathrm{E}_3$. За деполяризацию ответственны флуктуации на молекулярном уровне около этих средних условий; мерой их служит средняя квадратичная анизотропия $\langle\gamma^2\rangle$. Растянутая сетка в среднем анизотропна; в общем случае средний тензор поляризуемости $\langle\alpha\rangle$ отдельных цепей не является скалярным тензором (т. е. он не изотропен). Макроскопическая поляризуемость представляет собой сумму средних вкладов различных цепей, входящих в образец.

В нерастянутом состоянии систему цепей в сетке можно считать изотропной; это с необходимостью выполняется [21—23] для сетки гауссовых цепей в отсутствие напряжений (за исключением изотропного давления). Пусть сетка деформирована, причем для простоты мы будем считать деформацию гомогенной (т. е. одинаковой по всему образцу). Такая деформация может быть описана с помощью *тензора градиента смещения* λ с элементами [23]

$$\lambda_{ts} = \frac{\partial x_t'}{\partial x_s}, \tag{9.64}$$

где x_s — одна из декартовых координат точки в состоянии покоя (т. е. в изотропном состоянии), а x_t' — одна из координат той же точки после деформации. Если оси выбраны так, что тензор λ диагонален, то его элементы дают три главных значения относительных удлинений λ_1, λ_2, λ_3, полностью характеризующих деформацию.

Введем функцию $W(\mathbf{r})$ распределения вектора длины $\mathbf{r}$ для цепей в сетке в состоянии покоя; $W(\mathbf{r})$ может быть, например, невозмущенной функцией распределения, получающейся, когда все цепи свободны, т. е. не ограничены поперечными сшивками на концах и не подвергнуты растяжению [22]. Как мы отмечали выше, функция распределения вектора длины цепи в состоянии покоя всегда симметрична. Пусть $W'(\mathbf{r})$ — функция распределения вектора $\mathbf{r}$ после деформации. Если предположить, что узлы сетки распределены подобно точкам в гомогенной упругой среде, то функция распределения в деформированном состоянии связана с функцией

распределения в состоянии покоя соотношением

$$W'(\mathbf{r}) = |\lambda|^{-1} W(\lambda^{-1}\mathbf{r}), \tag{9.65}$$

так как любой вектор $\mathbf{r}^0$ в начальном состоянии преобразуется в вектор $\mathbf{r} = \lambda\mathbf{r}^0$ после деформации; очевидно, справедливо также и обратное соотношение $\mathbf{r}^0 = \lambda^{-1}\mathbf{r}$. Множитель $|\lambda|^{-1}$, т. е. величина, обратная определителю λ, учитывает расширение, сопровождающее деформацию. Таким образом, W', так же как и W, представляет собой плотность вероятности *на единицу объема* в пространстве векторов длины $\mathbf{r}$ или $\mathbf{r}^0$. (Однозначная связь между значениями данного вектора до и после деформации, на которой основан вывод (9.65), не является обязательной; достаточно предполагать, что лишь *распределение* векторов при деформации изменяется в соответствии с (9.65) [20, 22, 23]. Такое менее строгое условие допускает флуктуации векторов около их средних положений при условии, конечно, что флуктуации также претерпевают деформацию λ.)

Цепи, характеризуемые одним и тем же вектором длины $\mathbf{r}$, могут иметь большое число различных конфигураций, согласующихся с $\mathbf{r}$. Можно считать, что по отношению к такому набору цепей вектор $\mathbf{r}$ представляет собой ось цилиндрической симметрии. (Разумеется, отдельная цепь в мгновенной конфигурации не обладает цилиндрической симметрией относительно $\mathbf{r}$.) Отсюда следует, что усредненный тензор оптической поляризуемости этих цепей должен иметь диагональную форму в системе координат, выбранной так, что одна из осей параллельна $\mathbf{r}$, а две другие перпендикулярны $\mathbf{r}$. Представив средний тензор поляризуемости в виде матрицы, имеем в такой системе координат

$$\boldsymbol{\alpha}_r = \begin{bmatrix} \alpha_r & & \\ & (3\bar{\alpha} - \alpha_r)/2 & \\ & & (3\bar{\alpha} - \alpha_r)/2 \end{bmatrix}, \tag{9.66}$$

где α_r — среднее значение компоненты $\boldsymbol{\alpha}$, параллельной $\mathbf{r}$. Благодаря симметрии относительно $\mathbf{r}$ две другие компоненты равны друг другу, а так как сумма диагональных элементов $\boldsymbol{\alpha}_r$ равна $3\bar{\alpha}$ [см. (9.37)], то эти компоненты равны $(3\bar{\alpha} - \alpha_r)/2$. Тензор $\boldsymbol{\alpha}_r$ можно также определить эквивалентным образом как среднее значение $\boldsymbol{\alpha}$ по всем конфигурациям цепей, имеющих фиксированное значение вектора $\mathbf{r}$ и не подвергнутых никаким другим ограничениям, например за счет соседних цепей, которые, несомненно, переплетены с рассматриваемой в сетке.

Компонента усредненного тензора поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}_r$ вдоль произвольной оси X, составляющей угол ξ с $\mathbf{r}$, равна

$$(\alpha_{xx})_{\mathbf{r}} = \alpha_r \cos^2\xi + \frac{3\bar{\alpha} - \alpha_r}{2}\sin^2\xi =$$
$$= \frac{1}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha})(3\cos^2\xi - 1) + \bar{\alpha} = \frac{1}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha})\left(\frac{3x^2}{r^2} - 1\right) + \bar{\alpha}, \tag{9.67}$$

где x — компонента $\mathbf{r}$ вдоль оси X. Аналогично

$$(\alpha_{yy})_{\mathbf{r}} = \frac{1}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha})\left(\frac{3y^2}{r^2} - 1\right) + \bar{\alpha}, \qquad (9.68)$$

$$(\alpha_{zz})_{\mathbf{r}} = \frac{1}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha})\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right) + \bar{\alpha}. \qquad (9.69)$$

Разность поляризуемостей вдоль двух осей, например X и Y, равна

$$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})_{\mathbf{r}} = \frac{3}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha})(x^2 - y^2)\frac{1}{r^2}, \qquad (9.70)$$

или

$$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})_{\mathbf{r}} = \frac{\Delta\alpha_r (x^2 - y^2)}{r^2}, \qquad (9.71)$$

где

$$\Delta\alpha_r = \frac{3}{2}(\alpha_r - \bar{\alpha}) \qquad (9.72)$$

представляет собой разность между α_r и средней поперечной поляризуемостью $(3\bar{\alpha} - \alpha_r)/2$. Выражения типа (9.70) и (9.71) справедливы также для любой другой пары направлений.

Для дальнейшего нам необходимо вычислить среднюю поляризуемость цепи α_r вдоль направления ее длины. Прежде чем перейти к выводу общих соотношений, позволяющих рассчитать α_r для любой цепной молекулы, полезно рассмотреть обычный анализ оптической анизотропии на основе гипотетической свободно-сочлененной цепи.

Свободно-сочлененная цепь [12, 24, 25]

Пусть на свободно-сочлененную цепь наложены ограничения, такие, что проекция вектора длины $\mathbf{r}$ на некоторую произвольную ось фиксирована. Обозначим эту компоненту $\mathbf{r}$ через x. Произвольное направление X оказывается при этом осью цилиндрической симметрии для совокупности всех конфигураций, удовлетворяющих наложенным условиям. Из выражения (8.55) при небольшом изменении обозначений следует, что число связей, ориентированных так, что их проекция на ось X лежит в интервале от l_x до $l_x + dl_x$, равно

$$dn_x = \frac{n\beta}{\operatorname{sh}\beta}\exp\left(\frac{\beta l_x}{l}\right)(2l)^{-1}\,dl_x. \qquad (9.73)$$

Отсюда получаем, что среднее значение квадрата косинуса угла между любой связью и осью X представляется в виде

$$\left\langle\left(\frac{l_x}{l}\right)^2\right\rangle = \beta(\operatorname{sh}\beta)^{-1}\int_{-1}^{1}\exp\left(\frac{\beta l_x}{l}\right)\left(\frac{l_x^2}{2l^3}\right)dl_x =$$
$$= 1 - 2\beta^{-1}\operatorname{cth}\beta + 2\beta^{-2} = 1 - 2\beta^{-1}\mathscr{L}(\beta). \qquad (9.74)$$

Индекс номера связи не нужен, поскольку все связи свободно-сочлененной цепи эквивалентны, так что формулу (9.74) можно истолковать и как результат усреднения по всем связям, и как результат усреднения по всем конфигурациям. Учитывая определение β (8.54), получаем

$$\left\langle \left(\frac{l_x}{l}\right)^2 \right\rangle = 1 - \frac{2\,(x/nl)}{\mathscr{L}^*\,(x/nl)}, \tag{9.75}$$

где $\mathscr{L}^*$ — обратная функция Ланжевена.

В первоначальной работе Куна и Грюна [24] и при последующих изложениях [12, 15] произвольную ось X незаконно отождествляли с вектором длины цепи **r**, полагая $x = r$. Мы уже говорили об этой ошибке в другой связи (см. стр. 335 и далее). Такое отождествление оправдано лишь в пределе очень длинных цепей и при $r/nl \ll 1$. Отложив на время строгое рассмотрение, мы заменим в (9.75) x на r; эта замена не точна, но постоянно производится. Тогда

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle \approx 1 - \frac{2\,(r/nl)}{\mathscr{L}^*\,(r/nl)}, \tag{9.76}$$

где Φ — угол между данной связью и вектором цепи **r**. Разложение в ряд [см. (8.62)] дает

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle \approx \frac{1}{3} + \frac{2}{5}\left(\frac{r}{nl}\right)^2 + \frac{24}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^4 + \ldots \,. \tag{9.77}$$

Полагая, что тензор поляризуемости связи цилиндрически симметричен (иные предположения для свободно-сочлененной цепи вряд ли возможны), обозначим его компоненты в направлениях, параллельном и перпендикулярном связи, через $a_{\parallel}$ и $a_{\perp}$. Тогда

$$\alpha_r = n\,(a_{\parallel} \langle \cos^2 \Phi \rangle + a_{\perp} \langle \sin^2 \Phi \rangle), \tag{9.78}$$

и из (9.76) получаем

$$\alpha_r = n\left[a_{\parallel} - \frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})\, 2\,(r/nl)}{\mathscr{L}^*\,(r/nl)}\right]. \tag{9.79}$$

Подстановка (9.79) в (9.72) дает

$$\Delta\alpha_r = n\Delta a\left[1 - \frac{3r/nl}{\mathscr{L}^*\,(r/nl)}\right], \tag{9.80}$$

или

$$\Delta\alpha_r = n\Delta a\,\frac{3}{5}\left(\frac{r}{nl}\right)^2\left[1 + \frac{12}{35}\left(\frac{r}{nl}\right)^2 + \frac{36}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^4 + \ldots\right], \tag{9.81}$$

где $\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp}$. Для достаточно длинных цепей при малом растяжении существен лишь первый член, так что

$$\Delta\alpha_r = \frac{3}{5}\,\Delta a\,\frac{r^2}{nl^2} = \frac{\Gamma_2 r^2}{\langle r^2 \rangle_0}, \tag{9.82}$$

где $\Gamma_2 = 3\Delta a/5$. В общем случае реальных цепей Γ_2 представляет собой коэффициент при первом члене ряда по степеням $r^2/\langle r^2\rangle_0$. Высшие коэффициенты обозначаются Γ_4 и т. д. [см. (9.100) и приложение Ж]. Для реальных цепей достаточной длины можно считать, что при малых растяжениях, когда $r \ll r_{\text{макс}}$, $\Delta\alpha_r$ пропорционально r^2. При этом формула (9.82) и следующие за ней оказываются применимыми не только к свободно-сочлененным, но и к реальным цепям. Коэффициент Γ_2 и Δa должны быть при этом выражены через параметры реальных цепей; мы сделаем это ниже в этом параграфе.

Согласно (9.71) и (9.82), разность поляризуемостей цепи вдоль осей X и Y равна

$$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})_{\mathbf{r}} = \frac{\Gamma_2 (x^2-y^2)}{\langle r^2\rangle_0}; \tag{9.83}$$

аналогичные соотношения выполняются для других пар осей. Эта разность компонент зависит от $\mathbf{r}$ лишь через значения x и y. Как видно из анализа выражения (9.81), независимость от $r = |\mathbf{r}|$ получается лишь в приближении, пренебрегающем высшими членами ряда (9.81).

При усреднении разности поляризуемостей (9.83) по всем цепям величины x^2 и y^2 заменяются на средние значения. Эти значения зависят от характера деформации, определяемого градиентом деформации λ. Выше мы определили тензор градиента деформации относительно состояния покоя, когда сетка изотропна. Пусть $\langle r^2\rangle_{\text{изо}}$ — квадрат величины r, усредненный по всем цепям сетки в исходном состоянии. (В общем случае [22, 23] $\langle r^2\rangle_{\text{изо}} \neq \langle r^2\rangle_0$ [1].) Согласно определению λ, имеем

$$\overline{x^2} = \frac{\lambda_x^2 \langle r^2\rangle_{\text{изо}}}{3} \tag{9.84}$$

и соответствующие выражения для $\overline{y^2}$ и $\overline{z^2}$. Здесь λ_x — одна из главных компонент тензора деформации в системе координат, выбранной так, что ее оси совпадают с главными осями λ. Таким образом, разность усредненных поляризуемостей вдоль этих осей [24, 25]

$$\overline{\alpha_{xx}-\alpha_{yy}} = \frac{\Gamma_2}{3}\,\frac{\langle r^2\rangle_{\text{изо}}}{\langle r^2\rangle_0}\,(\lambda_x^2-\lambda_y^2). \tag{9.85}$$

Главные оси тензора поляризуемости должны совпадать с главными осями тензора λ, т. е. при принятых обозначениях $\overline{\alpha}_{xx}$ и $\overline{\alpha}_{yy}$ представляют собой главные компоненты тензора α. Выражения, ана-

[1]) В работе [23] тензор градиента смещения λ определялся по отношению к такому изотропному состоянию, когда $\langle r^2\rangle_{\text{изо}} = \langle r^2\rangle_0$. Это означает, что в λ вводился множитель $(\langle r^2\rangle_{\text{изо}}/\langle r^2\rangle_0)^{1/2}$. Для наших целей удобнее не вводить в λ такой множитель, а записывать его в явном виде в последующих выражениях. Наше λ соответствует величине α в работе [23] [см. также (2.10)]. Мы не пользуемся здесь обозначением α для деформации, как в работе [23], поскольку этот символ использован уже для обозначения поляризуемости.

логичные (9.85), справедливы также для других пар главных поляризуемостей.

Показатель преломления $\tilde{n}$ связан со скалярной поляризуемостью цепи α формулой Лорентц — Лоренца

$$\frac{\tilde{n}^2-1}{\tilde{n}^2+2}=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\nu}{V}\right)\alpha, \qquad (9.86)$$

где ν — число цепей в объеме V. С помощью этой формулы, пользуясь соответствующими поляризуемостями, можно получить показатели преломления вдоль всех главных осей деформации. Рассматривая разность между двумя выражениями и приближенно преобразуя левую часть с учетом того, что разность между двумя показателями преломления весьма мала, получаем [12, 24, 25]

$$\tilde{n}_x-\tilde{n}_y=\frac{2\pi}{9}\frac{\nu}{V}\frac{(\tilde{n}^2+2)^2}{\tilde{n}}\left(\overline{\alpha_{xx}-\alpha_{yy}}\right)=$$
$$=\frac{2\pi\nu}{27V}\frac{(\tilde{n}^2+2)^2\Gamma_2}{\tilde{n}}\frac{\langle r^2\rangle_{\text{изо}}}{\langle r^2\rangle_0}\left(\lambda_x^2-\lambda_y^2\right). \qquad (9.87)$$

В случае аксиально симметричной деформации относительно оси x, т. е. при простом растяжении $\lambda_y=\lambda_z$. Если деформация происходит при постоянном объеме, так что $\lambda_x\lambda_y\lambda_z=1$, то, обозначая $\lambda_x=\lambda$, имеем $\lambda_y^2=\lambda_z^2=\lambda^{-1}$; отсюда

$$\Delta\tilde{n}=\frac{2\pi\nu}{27V}\frac{(\tilde{n}^2+2)^2\Gamma_2}{\tilde{n}}\frac{\langle r^2\rangle_{\text{изо}}}{\langle r^2\rangle_0}\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right), \qquad (9.88)$$

где $\Delta\tilde{n}$ — разность показателей преломления в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси растяжения.

Согласно теории упругости каучука [23, 25], для сетки гауссовых цепей разность между главными значениями напряжения равна

$$\tau_x-\tau_y=\frac{\nu kT}{V}\frac{\langle r^2\rangle_{\text{изо}}}{\langle r^2\rangle_0}\left(\lambda_x^2-\lambda_y^2\right). \qquad (9.89)$$

Объединяя этот результат [25] с (9.87), получаем

$$\tilde{n}_x-\tilde{n}_y=B\left(\tau_x-\tau_y\right), \qquad (9.90)$$

где B — фотоэластический коэффициент, который для свободно-сочлененной цепи определяется выражением

$$B=\frac{2\pi\Gamma_2}{27kT}\frac{(\tilde{n}^2+2)^2}{\tilde{n}}=\frac{2\pi\Delta a}{45kT}\frac{(\tilde{n}^2+2)^2}{\tilde{n}}. \qquad (9.91)$$

Соотношение (9.90), согласно которому двойное лучепреломление пропорционально напряжению, выражает закон Брюстера для двойного лучепреломления при деформации. Постоянная пропорциональности B представляет собой фотоэластический коэффициент. В случае аксиальной деформации можно положить $\tau_x=\tau$ и $\tau_y=\tau_z=0$; тогда (9.90) принимает простой вид

$$\Delta\tilde{n}=B\tau. \qquad (9.92)$$

Реальные цепи

Общее рассмотрение оптической анизотропии системы реальных цепных молекул под нагрузкой было начато работами Готлиба [26] и Волькенштейна [12]. В соответствии с предложенной ими схемой рассмотрим компоненты тензора поляризуемости α_i i-й группы в системе координат, связанной с вектором длины цепи **r**. При этом группа определяется так же, как и в предыдущем параграфе. Как было показано выше, нас интересует полная поляризуемость α_r вдоль вектора **r**. Мы будем рассматривать усредненный вклад в α_r от каждого элемента α_i; усреднение проводится по всем конфигурациям цепи при заданном значении r. Пусть Φ_{it} — угол между **r** и вектором, жестко связанным с i-й группой, который мы обозначим индексом t; в частности, t может означать одну из главных осей α_i. Следуя Готлибу [26] и Волькенштейну [12], предположим, что средний квадрат косинуса этого угла при данном значении r можно представить в виде ряда по степеням r^2, т. е.

$$\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r=\frac{1}{3}+\beta_{2;\,it}\frac{r^2}{\langle r^2\rangle_0}+\beta_{4;\,it}\frac{r^4}{\langle r^2\rangle_0^2}+\ldots \qquad (9.93)$$

Величины $\beta_{2;\,it}$ и т. д. являются постоянными коэффициентами, которые можно определить. Форма ряда подсказана выражением (9.77) для свободно-сочлененной цепи. Если предположить, что для длинных цепей при малых растяжениях достаточно ограничиться двумя первыми членами ряда (9.93), то можно найти постоянную $\beta_{2;\,it}$ [12, 26]. Умножая (9.93) на r^2 и усредняя по всем значениям r для свободных цепей, Готлиб и Волькенштейн нашли

$$\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0=\langle r^2\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r\rangle_0\approx\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}+\frac{\beta_{2;\,it}\langle r^4\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0} \qquad (9.94)$$

в любом приближении, отвечающем исходным предпосылкам. (Индекс нуль обозначает невозмущенную цепь, не подвергаемую внешней нагрузке.) С учетом сделанных приближений $\langle r^4\rangle_0$ можно заменить на $(5/3)\ \langle r^2\rangle_0^2$, т. е. на предельное значение при $n\to\infty$. Тогда

$$\beta_{2;\,it}\approx\frac{3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{5\langle r^2\rangle_0}-\frac{1}{5} \qquad (9.95)$$

и в этом приближении

$$\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r\approx\frac{1}{3}+\frac{1}{5}\left[\frac{3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0}-1\right]\frac{r^2}{\langle r^2\rangle_0}. \qquad (9.96)$$

Как показал проведенный Нагаи [27] строгий анализ с применением преобразования Фурье, коэффициент при $r^2/\langle r^2\rangle_0$ в (9.96) справедлив с точностью до членов порядка $1/n$. Нагаи получил этот коэффициент с точностью до членов порядка $1/n^2$, а также нашел коэффициент при $r^4/\langle r^2\rangle_0^2$ в разложении $\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r$. В приложении 3 кратко изложены результаты Нагаи, позволяющие определить $\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r$ в лучшем приближении.

Чтобы завершить рассмотрение, мы примем приближение, на котором основано выражение (9.96) и которое, как уже отмечалось, справедливо для длинных цепей при не очень больших растяжениях. Выражение (9.96) крайне важно, поскольку оно связывает величину $\langle \cos^2 \Phi_{it} \rangle_r$, которую мы не умеем вычислять непосредственно, со средними значениями для свободной цепи. Эти средние, как мы покажем ниже, могут быть вычислены на основе примененных выше методов.

Полный усредненный вклад группы i в компоненту α_r поляризуемости вдоль вектора длины цепи $\mathbf{r}$ равен

$$\alpha_{r;\, i} = \sum_{t=1,\,2,\,3} \alpha_{it} \langle \cos^2 \Phi_{it} \rangle_r, \tag{9.97}$$

где α_{it} — главная компонента t тензора $\boldsymbol{\alpha}_i$, а суммирование проводится по всем трем главным компонентам. Подстановка (9.96) в (9.97) дает

$$\alpha_{r;\, i} \approx \bar{\alpha}_i + \frac{1}{5} \sum_t \left(\frac{3\alpha_{it} \langle r^2 \cos^2 \Phi_{it} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0} - \alpha_{it} \right) \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} =$$

$$= \bar{\alpha}_i + \frac{3}{5} \left(\frac{\langle \mathbf{r}^T \boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0} - \bar{\alpha}_i \right) \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0}. \tag{9.98}$$

Следовательно, в нашем приближении из (9.72) получаем [27, 28]

$$\Delta\alpha_r = \frac{9}{10} \sum_i \left(\frac{\langle \mathbf{r}^T \boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0} - \bar{\alpha}_i \right) \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0}. \tag{9.99}$$

Более точно (см. приложение 3) [27]

$$\Delta\alpha_r = \frac{\Gamma_2 r^2}{\langle r^2 \rangle_0} + \frac{\Gamma_4 r^4}{\langle r^2 \rangle_0^2} + \ldots, \tag{9.100}$$

где Γ_2, Γ_4 и т. д. — коэффициенты, зависящие от

$$\sum_i \langle \mathbf{r}^T \boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0, \qquad \sum_i \langle (\mathbf{r}^T \boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r})(\mathbf{r}^T \mathbf{r}) \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0^2$$

и т. д., а также от более высоких четных моментов $\mathbf{r}$. В приближении, в котором можно пренебречь членами порядка $1/n^2$, $1/n^3$ и т. д., имеем

$$\Gamma_2 \approx \frac{9}{10} \sum_i \left(\frac{\langle \mathbf{r}^T \boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0} - \bar{\alpha}_i \right) = \frac{9}{10} \sum_i \frac{\langle \mathbf{r}^T \hat{\boldsymbol{\alpha}}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0}, \tag{9.101}$$

где $\hat{\boldsymbol{\alpha}}_i$ — тензор с равным нулю следом 38

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}}_i = \boldsymbol{\alpha}_i - \bar{\alpha}_i \mathbf{E}_3. \tag{9.102}$$

Расчет анизотропии поляризуемости в этом приближении требует определения суммы членов $\langle \mathbf{r}^T \hat{\boldsymbol{\alpha}}_i \mathbf{r} \rangle_0$ [29], входящей в (9.101). Эти члены можно преобразовать с помощью (9.48), причем, поскольку они скалярны, каждый из них равен соответствующему транспо-

нированному члену. Таким образом,

$$\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=(\mathbf{r}^T\otimes\mathbf{r}^T)\,\hat{\alpha}_i^C=\hat{\alpha}_i^R\,(\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}),\tag{9.103}$$

где $\hat{\alpha}_i^C$ — столбец из элементов $\hat{\alpha}_i$, а $\hat{\alpha}_i^R$ — соответствующая строка, т. е. результат транспонирования $\hat{\alpha}_i^C$. Отсюда имеем

$$\sum_i\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=\sum_i\Big(\sum_j\mathbf{l}_j^T\Big)\,\hat{\alpha}_i\,\Big(\sum_k\mathbf{l}_k\Big),\tag{9.104}$$

$$\sum_i\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=\sum_i\Big[\Big(\sum_j\mathbf{l}_j^T\Big)\otimes\Big(\sum_k\mathbf{l}_k^T\Big)\Big]\,\hat{\alpha}_i^C,\tag{9.105}$$

$$\sum_i\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=\sum_i\hat{\alpha}_i^R\Big[\Big(\sum_j\mathbf{l}_j\Big)\otimes\Big(\sum_k\mathbf{l}_k\Big)\Big].\tag{9.106}$$

В зависимости от порядка следования индексов i, j и k более удобным оказывается одно из этих трех выражений.

Тройную сумму по i, j и k разобьем на следующие члены:

$$\sum_i\sum_j\sum_k=\sum_{i=j=k}+2\sum\sum_{i=j<k}+2\sum\sum_{j<k=i}+\sum\sum_{i<j=k}+\sum\sum_{j=k<i}+$$
$$+2\sum\sum_{i<j<k}+2\sum\sum\sum_{j<i<k}+2\sum\sum\sum_{j<k<i}.$$

Пользуясь (9.104), (9.105) и (9.106), получаем

$$\sum_i\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=\sum_i\hat{\alpha}_i^R(\mathbf{l}_i\otimes\mathbf{l}_i)+2\sum_{i<j}\hat{\alpha}_i^R[\mathbf{l}_i\otimes(\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j)]+$$
$$+2\sum_{j<i}[(\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1})\otimes\mathbf{l}_i^T]\,\hat{\alpha}_i^C+$$
$$+\sum_{i<j}\hat{\alpha}_i^R[(\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j)\otimes(\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j)]+$$
$$+\sum_{j<i}[(\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1})\otimes(\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1})]\,\hat{\alpha}_i^C+$$
$$+2\sum_{i<j<k}\hat{\alpha}_i^R[(\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j)\otimes(\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{k-1}\mathbf{l}_k)]+$$
$$+2\sum_{j<i<k}\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1}\hat{\alpha}_i\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{k-1}\mathbf{l}_k+$$
$$+2\sum_{j<k<i}[(\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1})\otimes(\mathbf{l}_k^T\mathbf{T}_k\ldots\mathbf{T}_{i-1})]\,\hat{\alpha}_i^C.$$

На основе теоремы о прямом произведении отдельные суммы можно преобразовать так, чтобы величины с одинаковыми индексами входили в один множитель:

$$\sum_i\mathbf{r}^T\hat{\alpha}_i\mathbf{r}=\sum_i\hat{\alpha}_i^R(\mathbf{l}_i\otimes\mathbf{l}_i)+2\sum_{i<j}\hat{\alpha}_i^R(\mathbf{l}_i\otimes\mathbf{E}_3)\,\mathbf{T}_i\ldots\mathbf{T}_{j-1}\mathbf{l}_j+$$
$$+2\sum_{j<i}\mathbf{l}_j^T\mathbf{T}_j\ldots\mathbf{T}_{i-1}(\mathbf{E}_3\otimes\mathbf{l}_i^T)\,\hat{\alpha}_i^C+$$

$$+\sum_{i<j}\hat{\alpha}_i^R(\mathrm{T}_i\otimes\mathrm{T}_i)\ldots(\mathrm{T}_{j-1}\otimes\mathrm{T}_{j-1})(\mathrm{l}_j\otimes\mathrm{l}_j)+$$
$$+\sum_{j<i}(\mathrm{l}_j^T\otimes\mathrm{l}_j^T)(\mathrm{T}_j\otimes\mathrm{T}_j)\ldots(\mathrm{T}_{i-1}\otimes\mathrm{T}_{i-1})\hat{\alpha}_i^C+$$
$$+2\sum_{i<j<k}\hat{\alpha}_i^R(\mathrm{T}_i\otimes\mathrm{T}_i)\ldots(\mathrm{T}_{j-1}\otimes\mathrm{T}_{j-1})(\mathrm{l}_j\otimes\mathrm{E}_3)\mathrm{T}_j\ldots\mathrm{T}_{k-1}\mathrm{l}_k+$$
$$+2\sum_{j<i<k}\mathrm{l}_j^T\mathrm{T}_j\ldots\mathrm{T}_{i-1}\hat{\alpha}_i\mathrm{T}_i\ldots\mathrm{T}_{k-1}\mathrm{l}_k+$$
$$+2\sum_{j<k<i}\mathrm{l}_j^T\mathrm{T}_j\ldots\mathrm{T}_{k-1}(\mathrm{E}_3\otimes\mathrm{l}_k^T)(\mathrm{T}_k\otimes\mathrm{T}_k)\ldots(\mathrm{T}_{i-1}\otimes\mathrm{T}_{i-1})\hat{\alpha}_i^C. \quad (9.107)$$

Теперь нужно усреднить эти суммы по всем конфигурациям. Результат получается с помощью умножения матриц, по одной для каждой связи главной цепи. Схема расчета аналогична использованной при расчете четвертого момента r (гл. 4, § 8). Таким образом, имеем [29]

$$\sum_i\langle\mathrm{r}^T\hat{\alpha}_i\mathrm{r}\rangle_0=2Z^{-1}\mathscr{Y}^*\mathscr{G}_1^{(n+1)}\mathscr{Y}, \quad (9.108)$$

где

$$\mathscr{G}_i=\begin{bmatrix}
\mathrm{U} & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{l}^T)\|\mathrm{T}\| & (\mathrm{U}\otimes\hat{\alpha}^R)\|\mathrm{T}\otimes\mathrm{T}\| & \frac{1}{2}(\mathrm{U}\otimes\mathrm{l}^T\otimes\mathrm{l}^T)\|\mathrm{T}\otimes\mathrm{T}\| & \mathrm{U}\otimes[\hat{\alpha}^R(\mathrm{l}\otimes\mathrm{E}_3)]\|\mathrm{T}\| & \frac{1}{2}\mathrm{U}\,[\hat{\alpha}^R(\mathrm{l}\otimes\mathrm{l})]\\
0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{E}_3)\|\mathrm{T}\| & 0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{E}_3\otimes\mathrm{l}^T)\|\mathrm{T}\otimes\mathrm{T}\| & (\mathrm{U}\otimes\hat{\alpha})\|\mathrm{T}\| & \mathrm{U}\otimes[(\mathrm{E}_3\otimes\mathrm{l}^T)\hat{\alpha}^C]\\
0 & 0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{E}_9)\|\mathrm{T}\otimes\mathrm{T}\| & 0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{l}\otimes\mathrm{E}_3)\|\mathrm{T}\| & \frac{1}{2}(\mathrm{U}\otimes\mathrm{l}\otimes\mathrm{l})\\
0 & 0 & 0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{E}_9)\|\mathrm{T}\otimes\mathrm{T}\| & 0 & \mathrm{U}\otimes\hat{\alpha}^C\\
0 & 0 & 0 & 0 & (\mathrm{U}\otimes\mathrm{E}_3)\|\mathrm{T}\| & \mathrm{U}\otimes\mathrm{l}\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathrm{U}
\end{bmatrix}_i. \quad (9.109)$$

Как и при расчете $\langle\gamma^2\rangle$, определяющего деполяризацию рассеянного света, $\mathrm{U}_{n+1}=\mathrm{E}_\nu$, и если концевые группы симметричны, то $\mathrm{U}_1=\mathrm{U}_n=\mathrm{E}_\nu$. Нас интересует лишь первая строка $\mathscr{G}_1$, поэтому нет необходимости определять элементы T_1, зависящие от φ_1. Аналогичным образом не используется и не требует определения T_{n+1}.

После определения величины в (9.108) можно найти Γ_2 по формуле (9.101). Подстановка в (9.87)—(9.92) дает двойное лучепреломление при деформации в приближении, отвечающем сетке, состоящей из длинных цепей, в области малых деформаций [29].

Аналогичным образом можно рассмотреть также зависимость дихроичного отношения от напряжения. Пусть макромолекула состоит из единиц, обладающих хромофорными группами, поглощающими излучение данной длины волны. Интересующая нас в этом случае величина представляет собой среднюю ориентацию моментов перехода в этих группах относительно вектора **r**. Эта величина может быть выражена через среднее значение квадрата косинуса угла между моментом перехода и **r**. Соответственно момент перехода можно рассматривать как тензор с одной отличной от нуля главной компонентой. Если его ориентация относительно связей главной цепи задана структурой молекулы, то разность между коэффициентами экстинкции в направлениях, параллельном и перпендикулярном **r**, аналогичная $\Delta\alpha_r$, определяется выражением, подобным выражению (9.100). Коэффициент Γ_2 может быть получен с точностью до членов первого порядка по формулам (9.101), (9.108) и (9.109).

§ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ; ЭФФЕКТ КЕРРА

Двойное лучепреломление, индуцированное однородным электрическим полем, действующим на систему линейных полимерных молекул в разбавленном растворе, было строго рассмотрено Нагаи и Ишикава [28] с точностью до членов первого порядка. Мы покажем, что усреднение входящих в эти члены молекулярных величин по всем конфигурациям цепи [30] может быть проведено на основе методов, которые были применены для анализа различных зависящих от конфигурации свойств в предшествующих главах книги, и особенно в этой главе. Приведем сначала вывод Нагаи и Ишикава [28], дающий зависимость между разностью поляризуемостей $\Delta\alpha_F$ в направлении поля и перпендикулярно ему и напряженностью поля F. Анализ ведется по той же схеме, что и в предыдущем параграфе для двойного лучепреломления при деформации. В основном применяется метод возмущений. Действие электрического поля на молекулу определяется ее постоянным дипольным моментом μ, ее статической поляризуемостью, которую мы обозначим α', чтобы отличить от оптической поляризуемости α, введенной в § 2 и рассмотренной также в § 3. Действие поля на дипольный момент молекулы μ аналогично действию напряжения **f**, которое, как показано в § 3, приводит к растяжению цепи λ и обусловливает разность $\Delta\alpha_r$ средних поляризуемостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном **f** или **r**. Роль статической поляризуемости α' не имеет аналога в двойном лучепреломлении при деформации.

Пусть электрическое поле F действует вдоль оси X. Тогда энергия молекулы в заданной конфигурации равна

$$E_F = E - \mu_x F - \frac{\alpha'_{xx}}{2} F^2. \qquad (9.110)$$

Здесь E — внутренняя энергия, определяемая набором углов внутреннего вращения $\{\varphi\}$, как это было рассмотрено выше. Второй и третий члены дают электростатическую энергию; μ_x и α'_{xx} — компоненты μ и α' вдоль оси X. Статистическая сумма для молекулы [см. (8.4) и (8.6)] в присутствии поля имеет вид

$$Z_F = (8\pi^2)^{-1} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\{\varphi\}. \qquad (9.111)$$

Подставляя выражение (9.110) для E_F и разлагая экспоненту в ряд вплоть до членов F^2, получаем

$$Z_F \approx (8\pi^2)^{-1} \int \ldots \int \left[1 + \left(\frac{\mu_x F}{kT}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_x F}{kT}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha'_{xx} F^2}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\{\varphi\}, \qquad (9.112)$$

или

$$Z_F \approx Z\left[1 + \frac{1}{2}\langle\mu_x^2\rangle_0 \left(\frac{F}{kT}\right)^2 + \frac{1}{2}\langle\alpha'_{xx}\rangle_0 \left(\frac{F^2}{kT}\right)\right], \qquad (9.113)$$

где Z — статистическая сумма в отсутствие поля F, определяемая выражением (8.4). Угловые скобки с индексом нуль, как и выше, обозначают усреднение для невозмущенной цепи ($F = 0$). Усреднение μ_x в (9.112) дает нулевой член. Из условий симметрии следует также, что $\langle\mu_x^2\rangle_0 = {}^1/_3\, \langle\mu^2\rangle_0$ и $\langle\alpha'_{xx}\rangle_0 = {}^1/_3\, \langle \mathrm{Sp}\,\alpha'\rangle = {}^1/_3\, \mathrm{Sp}\,\alpha'$. В последнем выражении мы опустили угловые скобки, поскольку $\mathrm{Sp}\,\alpha'$ инвариантен относительно конфигурации цепи, если α' представляет собой аддитивную функцию вкладов отдельных групп α'_i. Подставляя эти результаты в (9.113), в том же приближении, что и выше, имеем

$$Z_F = Z\left[1 + \frac{1}{6}\langle\mu^2\rangle_0 \left(\frac{F}{kT}\right)^2 + \frac{1}{6}(\mathrm{Sp}\,\alpha')\left(\frac{F^2}{kT}\right)\right]. \qquad (9.114)$$

Нас интересует разность $\Delta\alpha_F$ между поляризуемостями в направлениях параллельно и перпендикулярно полю; эта разность должна быть усреднена по всем ориентациям и по всем внутренним конфигурациям рассматриваемой цепи в поле F:

$$\Delta\alpha_F \equiv \langle\alpha_{xx} - \alpha_{yy}\rangle_F =$$
$$= (8\pi^2 Z_F)^{-1} \int \ldots \int (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\{\varphi\}. \qquad (9.115)$$

Подставляя выражение (9.110) для E_F и разлагая экспоненту в ряд до членов с F^2, получаем

$$\Delta\alpha_F \approx (8\pi^2 Z_F)^{-1} \int \ldots \int (\alpha_{xx}-\alpha_{yy}) \left[1+\frac{\mu_x F}{kT}+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\mu_x^2\left(\frac{F}{kT}\right)^2+\frac{1}{2}\alpha'_{xx}\left(\frac{F^2}{kT}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\times$$
$$\times \sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\{\varphi\}, \qquad (9.116)$$

или

$$\Delta\alpha_F \approx \frac{1}{2}\frac{Z}{Z_F}\left[\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\mu_x^2\rangle_0\left(\frac{F}{kT}\right)^2+\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\alpha'_{xx}\rangle_0\frac{F^2}{kT}\right]. \qquad (9.117)$$

Обозначим через α_1, α_2, α_3 и α'_1, α'_2, α'_3 главные компоненты тензоров $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\alpha}'$ соответственно. Проведем усреднение величин в угловых скобках вначале по всем пространственным ориентациям χ, ψ и ω при фиксированной внутренней конфигурации $\{\varphi\}$. Коэффициент в первом слагаемом в квадратных скобках (9.117) при таком усреднении имеет вид [1])

$$\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\mu_x^2\rangle_{\{\varphi\}} =$$
$$= \sum_{t=1,\,2,\,3} \alpha_t\mu^2\left[\langle(\boldsymbol{\alpha}_t,\,\mathbf{X})^2(\boldsymbol{\mu},\,\mathbf{X})^2\rangle_{\{\varphi\}}-\langle(\boldsymbol{\alpha}_t,\,\mathbf{Y})^2(\boldsymbol{\mu},\,\mathbf{X})^2\rangle_{\{\varphi\}}\right], \qquad (9.118)$$

где $(\boldsymbol{\alpha}_t, \mathbf{X})$ — косинус угла между главной осью t тензора $\boldsymbol{\alpha}$ и осью X лабораторной системы координат и т. д. Усреднение по χ, ψ и ω дает

$$\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\mu_x^2\rangle_{\{\varphi\}} = \frac{\mu^2}{15}\sum_t \alpha_t\left\{[2(\boldsymbol{\alpha}_t,\,\boldsymbol{\mu})^2+1]-[2-(\boldsymbol{\alpha}_t,\,\boldsymbol{\mu})^2]\right\} =$$
$$= \frac{\mu^2}{15}\sum_t \alpha_t\left[3(\boldsymbol{\alpha}_t,\,\boldsymbol{\mu})^2-1\right] = \frac{1}{15}\left[3\boldsymbol{\mu}^T\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\mu}-\mu^2\,\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\alpha}\right].$$

Следовательно,

$$\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\mu_x^2\rangle_0 = \frac{1}{15}\left[3\langle\boldsymbol{\mu}^T\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\mu}\rangle_0-\langle\mu^2\,\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\alpha}\rangle_0\right]. \qquad (9.119)$$

Аналогичным образом получаем коэффициент при втором члене в квадратных скобках в (9.117)

$$\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\alpha'_{xx}\rangle_{\{\varphi\}} = \frac{1}{15}\sum_{s,\,t}\alpha_s\alpha'_t\left[3(\boldsymbol{\alpha}_s,\,\boldsymbol{\alpha}'_t)^2-1\right],$$
$$\langle(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})\,\alpha'_{xx}\rangle_0 = \frac{1}{15}\left[3\langle\mathrm{Sp}\,(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\alpha}')\rangle_0-\langle(\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\alpha})(\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\alpha}')\rangle_0\right]. \qquad (9.120)$$

---

[1]) В отличие от принятых везде в тексте обозначений в выражении (9.118) и некоторых последующих мы пользуемся угловыми скобками с индексом $\{\varphi\}$, чтобы обозначить усреднение лишь по пространственным ориентациям при фиксированной конфигурации.

Подстановка (9.119) и (9.120) в (9.117) приводит к результату, полученному Нагаи и Ишикава [28],

$$\Delta\alpha_F = \frac{1}{30}\left\{[3\langle \mu^T\alpha\mu\rangle_0 - \langle \mu^2 \operatorname{Sp}\alpha\rangle_0]\left(\frac{F}{kT}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + [3\langle \operatorname{Sp}(\alpha\alpha')\rangle_0 - \langle(\operatorname{Sp}\alpha)(\operatorname{Sp}\alpha')\rangle_0]\left(\frac{F^2}{kT}\right)\right\}. \qquad (9.121)$$

Множитель Z/Z_F заменен на единицу, так как мы пренебрегаем членами высшего порядка. Выражение (9.121) можно записать также в следующей форме:

$$\Delta\alpha_F = \frac{1}{10}\left[\langle \mu^T\hat{\alpha}\mu\rangle_0\left(\frac{F}{kT}\right)^2 + \langle \operatorname{Sp}(\hat{\alpha}\hat{\alpha}')\rangle_0 \frac{F^2}{kT}\right], \qquad (9.122)$$

где $\hat{\alpha} = \alpha - \bar{\alpha}\mathbf{E}_3$ и $\hat{\alpha}' = \alpha' - \bar{\alpha}'\mathbf{E}_3$.

Пользуясь формулой Лорентц—Лоренца (9.86), можно получить разность показателей преломления параллельно и перпендикулярно полю:

$$\Delta\tilde{n} = \frac{(\tilde{n}^2+2)^2}{6\tilde{n}}\frac{4\pi}{3}N_A\left(\frac{c}{M}\right)\Delta\alpha_F = \frac{(\tilde{n}^2+2)^2}{6\tilde{n}}K\left(\frac{c}{M}\right)F^2, \qquad (9.123)$$

где c — концентрация в граммах на кубический сантиметр, M — молекулярный вес полимера, N_A — число Авогадро, K — молярная константа Керра

$$K = \frac{(4\pi/3)N_A\Delta\alpha_F}{F^2}. \qquad (9.124)$$

Из (9.122) получаем [30]

$$K = \left(\frac{2\pi N_A}{15kT}\right)[\langle \mu^T\hat{\alpha}\mu\rangle_0 (kT)^{-1} + \langle \operatorname{Sp}(\hat{\alpha}\hat{\alpha}')\rangle_0]. \qquad (9.125)$$

Первое слагаемое в (9.125) аналогично величине $\langle \mathbf{r}^T\hat{\alpha}\mathbf{r}\rangle_0$ предыдущего параграфа; оно может быть вычислено по формулам (9.108) и (9.109) при замене векторов связей $\mathbf{l}_i$ на векторы дипольных моментов групп $\mathbf{m}_i$. Второе слагаемое можно записать в виде

$$\langle \operatorname{Sp}(\hat{\alpha}\hat{\alpha}')\rangle_0 = \langle \hat{\alpha}^R\hat{\alpha}'^C\rangle_0, \qquad (9.126)$$

где индексы R и C, как и выше [см. (9.103)], обозначают строку и столбец, образованные из $\hat{\alpha}$ и $\hat{\alpha}'$. Очевидно, что

$$\langle \hat{\alpha}^R\hat{\alpha}'^C\rangle_0 = Z^{-1}\mathcal{Y}^*\mathcal{A}_1^{(n+1)}\mathcal{Y}, \qquad (9.127)$$

где

$$\mathcal{A}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{U} & (\mathbf{U}\otimes\hat{\alpha}^R)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & (\mathbf{U}\otimes\hat{\alpha}'^R)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & (\hat{\alpha}^R\hat{\alpha}'^C)\mathbf{U} \\ 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & 0 & \mathbf{U}\otimes\hat{\alpha}'^C \\ 0 & 0 & (\mathbf{U}\otimes\mathbf{E}_9)\|\mathbf{T}\otimes\mathbf{T}\| & \mathbf{U}\otimes\hat{\alpha}^C \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{U} \end{bmatrix}_i. \qquad (9.128)$$

Матрица статистических весов $\mathbf{U}_{n+1}$ представляется единичной матрицей $\mathbf{E}_\nu$; при симметричных концевых группах матрицы $\mathbf{U}_1$ и $\mathbf{U}_n$ также заменяются на $\mathbf{E}_\nu$. Выражения (9.127) и (9.128) записаны для цепей, у которых направление от одного конца цепи к другому отличается от противоположного направления, т. е. цепи лишены симметрии относительно направления. Если цепи в этом смысле структурно симметричны, то в матрице (9.128) можно вычеркнуть третий псевдостолбец и третью псевдостроку, а в (9.127) нужно ввести множитель 2.

Константа Керра K может быть рассчитана по формулам (9.125), (9.127) и (9.128) с учетом (9.108) и (9.109), если все необходимые параметры известны. Помимо геометрических параметров, определяющих преобразование $\mathbf{T}$, и информации, необходимой для определения статистических весов $\mathbf{U}$, нужно знать также для всех групп, составляющих цепь, дипольные моменты $\mathbf{m}_i$ и анизотропные части тензоров поляризуемости α_i, α'_i.

Так же как при анализе других свойств цепных молекул на основе развиваемых методов здесь не делается никаких приближений, за исключением того, что вводится поворотно-изомерная модель и предполагается, что тензоры поляризуемости групп аддитивны и инвариантны относительно конфигурации цепи, если они выражены в системах координат, связанных с соответствующими связями главной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Debye P.*, Ann. Phys., **46**, 809 (1915).
2. *Debye P.*, Journ. Phys. Chem., **51**, 18 (1947).
3. *Kratky O.*, *Porod G.*, Rec. Trav. Chim., **68**, 1106 (1949).
4. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, Journ. Am. Chem., Soc., **90**, 3128 (1968).
5. *Heine S.*, *Kratky O.*, *Porod G.*, *Schmitz P. J.*, Makromol. Chem., **46**, 682 (1961); *Kratky O.*, Pure Appl. Chem., **12**, 483 (1966).
6. *Peterlin A.*, Journ. Polymer Sci., **47**, 403 (1960); Proc. Interdisciplinary Conf. Electromagnetic Scattering, Potsdam, N.Y., 1962 (New York, 1963, p. 357).
7. *Bhagavantam S.*, Scattering of Light and the Raman Effect, Brooklyn, N.Y., 1942, pp. 27—35.
8. *Van de Hulst H. C.*, Light Scattering by Small Particles, New York, 1957, pp. 79—81.
9. *Chalam E. V.*, Proc. Indian Acad. Sci., **15A**, 190 (1942).
10. *Smith R. P.*, *Mortensen E. M.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 502 (1960).
11. *Clement C.*, *Bothorel J.*, Journ. Chim. Phys., **61**, 878; 1262 (1964).
12. *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959, гл. 7.
13. *Powers J.*, *Keedy D. A.*, *Stein R. S.*, Journ. Chem. Phys., **35**, 376 (1961).
14. *Rowell R. L.*, *Stein R. S.*, Journ. Chem. Phys., **47**, 2985 (1967).
15. *Pitzer K. S.*, в книге Advances in Chemical Physics. Vol. 2, I, Prigogine, Ed., New York, 1959, pp. 79—81.
16. *Jernigan R. L.*, *Flory P. J.*, Journ. Chem. Phys., **47**, 1999 (1967); *Jernigan R. L.*, Ph. D. thesis, Stanford University, 1967.
17. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 3509 (1965).
18. *Denbigh K. G.*, Trans. Faraday Soc., **36**, 946 (1940).

19. *Stuart H. A.*, в книге Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, 6th ed.. Vol. 2, Part 8, Berlin, 1962, p. 816.
20. *Flory P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, N.Y., 1953, Chap. 11.
21. *Lodge A. S.*, Rheology of Elastomers, London, 1958, p. 70.
22. *Flory P. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 78, 5222 (1956).
23. *Flory P. J.*, Trans. Faraday Soc., **56**, 722 (1960); 57, 829 (1961).
24. *Kuhn W.*, *Grün F.*, Kolloid-Zs., **101**, 248 (1942).
25. *Treloar L. R. G.*, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd ed. Oxford, 1958. Chap. 10 (см. перевод первого издания: *Трелоар Л.*, Физика упругости каучука, М., 1953).
26. *Готлиб Ю. Я.*, *Волькенштейн М. В.*, *Бютнер Э. К.*, ДАН СССР, **99**, 935 (1954); *Готлиб Ю. Я.*, ЖТФ, **27**, 707 (1957).
27. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., **40**, 2818 (1964).
28. *Nagai K.*, *Ishikawa T.*, Journ. Chem. Phys., **43**, 4508 (1965).
29. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, *Tonelli A. E.*, Journ. Chem. Phys., 48, 3822 (1968).
30. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, Journ. Chem. Phys., 48, 3823 (1968).
31. *Abe A.*, Journ. Am. Chem. Soc., **90**, 2205 (1968).
32. *Coumou D. J.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 2654 (1969).

Приложение А

ТЕОРЕМА ЛАГРАНЖА

Теорема Лагранжа [1—3], впервые опубликованная в 1783 г., связывает центр тяжести системы масс с расстояниями между центрами отдельных пар. Соотношение (1.6) является частным случаем этой теоремы для системы одинаковых масс [2]. Мы приведем вывод для этого частного случая, упрощенный благодаря применению векторной алгебры, неизвестной во времена Лагранжа [3].

Введем в заданной конфигурации цепи вектор $\mathbf{s}_i$, направленный из центра тяжести в i-й атом цепи, и вектор $\mathbf{r}_{0i}$, соединяющий нулевой атом цепи с i-м. Тогда

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{s}_0 + \mathbf{r}_{0i}, \tag{A.1}$$

где $\mathbf{s}_0$ — вектор, направленный из центра тяжести в нулевой атом. Квадрат радиуса инерции по определению [см. (1.5)] равен

$$s^2 = (n+1)^{-1} \sum_0^n s_i^2 = (n+1)^{-1} \sum_0^n \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_i. \tag{A.2}$$

Подстановка (A.1) в (A.2) дает

$$s^2 = (n+1)^{-1} \sum_0^n (\mathbf{s}_0 + \mathbf{r}_{0i}) \cdot (\mathbf{s}_0 + \mathbf{r}_{0i}) =$$

$$= s_0^2 + 2(n+1)^{-1} \mathbf{s}_0 \cdot [\sum_1^n \mathbf{r}_{0i}] + (n+1)^{-1} \sum_1^n r_{0i}^2. \tag{A.3}$$

Поскольку

$$\sum_0^n \mathbf{s}_i = 0,$$

получаем из (A.1)

$$\mathbf{s}_0 = -(n+1)^{-1} \sum_1^n \mathbf{r}_{0i} \tag{A.4}$$

и

$$s_0^2 = (n+1)^{-2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{r}_{0i} \cdot \mathbf{r}_{0j}. \tag{A.4'}$$

Подставляя этот результат в (А.3), находим

$$s^2=(n+1)^{-1}\sum_{1}^{n} r_{0i}^2-(n+1)^{-2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\mathbf{r}_{0i}\cdot\mathbf{r}_{0j}. \qquad (A.5)$$

Пользуясь правилом косинусов

$$\mathbf{r}_{0i}\cdot\mathbf{r}_{0j}=\frac{r_{0i}^2+r_{0j}^2-r_{ij}^2}{2},$$

получаем окончательно

$$s^2=(n+1)^{-2}\left[\sum_{i=1}^{n} r_{0i}^2+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} r_{ij}^2\right]=\left(\frac{1}{2}\right)(n+1)^{-2}\sum_{i=0}^{n}\sum_{j=0}^{n} r_{ij}^2=$$

$$=(n+1)^{-2}\sum_{0\leqslant i<j\leqslant n} r_{ij}^2, \qquad (A.6)$$

что представляет собой результат Лагранжа (1.6), приведенный в тексте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lagrange J. L.*, Oeuvres (Paris), 5, 535 (1870).
2. *Sack R. A.*, Nature, **171**, 310 (1953).
3. *Lamb H.*, Statics, 3rd ed. Cambridge, 1928, p. 166.

Приложение Б

МАТРИЦА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ $\mathbf{T}_i$, СВЯЗЫВАЮЩАЯ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ СОСЕДНИХ СВЯЗЕЙ ГЛАВНОЙ ЦЕПИ, И ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ ЕЕ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ В СЛУЧАЕ НЕЗАВИСИМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Рассмотрим единичный вектор, направленный параллельно оси x_{i+1} на фиг. 3. Его компоненты в i-й декартовой системе координат (см. стр. 35) равны

$$\begin{bmatrix} \cos\theta_i \\ \sin\theta_i \cos\varphi_i \\ \sin\theta_i \sin\varphi_i \end{bmatrix}$$

(последовательность осей x_i, y_i, z_i). Аналогично компоненты единичного вектора вдоль оси y_{i+1} в этой системе равны

$$\begin{bmatrix} \sin\theta_i \\ -\cos\theta_i \cos\varphi_i \\ -\cos\theta_i \sin\varphi_i \end{bmatrix},$$

а для единичного вектора вдоль оси $z_i + 1$ они равны

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \sin\varphi_i \\ -\cos\varphi_i \end{bmatrix}.$$

Отсюда получаем, что любой вектор $\mathbf{v}$ с компонентами v_x, v_y, v_z в $i+1$-й системе координат имеет в i-й системе координат следующие компоненты:

$$\begin{aligned} v'_x &= v_x \cos\theta_i + v_y \sin\theta_i, \\ v'_y &= v_x \sin\theta_i \cos\varphi_i - v_y \cos\theta_i \cos\varphi_i + v_z \sin\varphi_i, \\ v'_z &= v_x \sin\theta_i \sin\varphi_i - v_y \cos\theta_i \sin\varphi_i - v_z \cos\varphi_i. \end{aligned}$$

Тот же результат можно записать сокращенно в матричной форме:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{T}_i \mathbf{v}, \tag{Б.1}$$

где $\mathbf{T}_i$ — ортогональная матрица

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i\cos\varphi_i & -\cos\theta_i\cos\varphi_i & \sin\varphi_i \\ \sin\theta_i\sin\varphi_i & -\cos\theta_i\sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix}, \qquad (\text{Б}.2)$$

определенная выражением (1.25) в тексте, а $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$ — векторы-столбцы

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}. \qquad (\text{Б}.3)$$

Матрица $\mathbf{T}_i$ в (Б.1) описывает преобразование, которое переводит компоненты вектора, выраженного в $i+1$-й декартовой системе координат, в компоненты этого вектора в i-й системе координат. Форма преобразования $\mathbf{T}_i$ определяется выбором систем координат для последовательных i-й и $i+1$-й связей (см. гл. 1).

Преобразование $\mathbf{T}_i$, определяемое матрицей (Б.2), можно ввести в более общей форме. Рассмотрим две декартовы системы координат xyz и $x'y'z'$, соответствующие x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1} и x_i, y_i, z_i. Пусть эти системы связаны так, что первую из них можно совместить со второй (или поместить параллельно ей) с помощью двух поворотов: 1) поворота xyz вокруг оси z на угол τ, при котором ось x совмещается (или становится параллельной) оси x', и 2) последующего поворота xyz на угол ρ вокруг оси x, общей для обеих систем. (Полное эйлерово преобразование, включающее вращение около третьей оси, не копланарной двум другим, для наших целей не требуется.) Углы τ и ρ отсчитываются в правых системах координат. Матрица $\mathbf{R}(\tau, \rho)$, которая переводит вектор $\mathbf{v}$, определенный в системе xyz, в его представление $\mathbf{v}'$ в системе $x'y'z'$, должна определяться операциями (1) и (2), проводимыми в указанном порядке. Отсюда имеем

$$\mathbf{R}(\tau, \rho) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\rho & \sin\rho \\ 0 & -\sin\rho & \cos\rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\tau & \sin\tau & 0 \\ -\sin\tau & \cos\tau & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\tau & \sin\tau & 0 \\ -\sin\tau\cos\rho & \cos\tau\cos\rho & \sin\rho \\ \sin\tau\sin\rho & -\cos\tau\sin\rho & \cos\rho \end{bmatrix} \qquad (\text{Б}.4)$$

и $\mathbf{v}' = \mathbf{R}\mathbf{v}$. Иначе говоря, $\mathbf{R}$ можно рассматривать как преобразование, переводящее вектор $\mathbf{v}$ в вектор $\mathbf{v}'$ при фиксированной системе координат. При такой терминологии $\mathbf{v}$ последовательно поворачивается на углы $-\tau$ и $-\rho$ вокруг осей z и x соответственно.

В частном случае используемых в этой книге правых систем координат $i+1$ и i, соответствующих двум последовательным связям цепной молекулы, согласно правилам, приведенным на стр. 34

(см. фиг. 3), имеем $\tau = \theta_i$ и $\rho = \pi - \varphi_i$. Последовательное определение систем координат по этим правилам приводит к изменению направлений осей y и z на обратные для соседних связей, когда $\theta_i = 0$ и $\varphi_i = 0$. Поэтому ρ должно отличаться на 180° от отрицательного значения угла вращения — φ_i. Таким образом, φ_i соответствует $\pi - \rho$ и, следовательно,

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{R}(\theta_i, \pi - \varphi_i). \tag{Б.5}$$

Легко проверить, что, подставляя (Б.4) в (Б.5), мы получаем матрицу (Б.2).

Формула (1.46) дает результат усреднения элементов матрицы $\mathbf{T}_i$ по всем углам φ_i в случае симметричного потенциала внутреннего вращения, не зависящего от вращения соседних связей. Опуская порядковый индекс, можно записать это выражение в виде

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta\eta & -\alpha\eta & 0 \\ 0 & 0 & -\eta \end{bmatrix}, \tag{Б.6}$$

где $\alpha = \cos\theta$, $\beta = \sin\theta = \sqrt{1-\alpha^2}$ и $\eta = \langle \cos\varphi \rangle$. При всех значениях $\eta^2 < 1$ эта матрица не ортогональна, т. е., будучи подставлена в (Б.1), она не только меняет ориентацию вектора $\mathbf{v}$, но и сокращает его.

Предположим, что матрицу $\langle \mathbf{T} \rangle$ можно привести к диагональной форме преобразованием подобия [1])

$$\mathbf{A}^{-1} \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{\Lambda}, \tag{Б.7}$$

т. е. мы постулируем, что существует такая матрица $\mathbf{A}$, которая удовлетворяет (Б.7). Не останавливаясь на обсуждении условий, которым должна удовлетворять матрица $\langle \mathbf{T} \rangle$, чтобы такое приведение было возможно, отметим, что преобразование подобия изменяет соседние i-ю и $i+1$-ю системы координат одинаковым образом, т. е. на каждую из них действует преобразование $\mathbf{A}^{-1}$. Таким образом, с геометрической точки зрения преобразование (Б.7) переводит матрицу $\langle \mathbf{T} \rangle$ в такую систему координат, в которой она диагональна. Для дальнейшего удобнее записать (Б.7) в виде

$$\mathbf{B} \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}; \tag{Б.7'}$$

[1]) Мы детально излагаем метод диагонализации этой матрицы в основном с целью иллюстрации. Он был впервые использован для рассматриваемой проблемы Ока [1] и независимо Бенуа [2], а также Волькенштейном и Птицыным [3, 4].

здесь $\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$, т. е. $\mathbf{AB}=\mathbf{E}$, где

$$\mathbf{E}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

— единичная матрица.

Умножая (Б.7) или (Б.7′) слева на **A**, получаем уравнение

$$\langle\mathbf{T}\rangle\,\mathbf{A}=\mathbf{A}\Lambda,$$

которое можно записать как три уравнения для векторов

$$\langle\mathbf{T}\rangle\,\mathbf{A}_k=\mathbf{A}_k\lambda_k,\qquad k=1,\ 2,\ 3, \tag{Б.8}$$

где $\mathbf{A}_k$ — *собственные векторы-столбцы*

$$\mathbf{A}_k=\begin{bmatrix}A_{1k}\\A_{2k}\\A_{3k}\end{bmatrix},\qquad k=1,\ 2,\ 3. \tag{Б.9}$$

Собственные векторы матрицы $\langle\mathbf{T}\rangle$ обладают тем свойством [см. (Б.8)], что при умножении каждого из них слева на матрицу $\langle\mathbf{T}\rangle$ получается тот же вектор, умноженный на скалярный множитель λ_k. Величины λ_k называются *собственными*, или *характеристическими значениями* рассматриваемой матрицы.

Аналогично, умножая (Б.7′) справа на $\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$, получаем

$$\mathbf{B}\,\langle\mathbf{T}\rangle=\Lambda\mathbf{B},$$

или

$$\mathbf{B}_k^*\,\langle\mathbf{T}\rangle=\lambda_k\mathbf{B}_k^*,\qquad k=1,\ 2,\ 3, \tag{Б.10}$$

где

$$\mathbf{B}_k^*=[B_{k1}B_{k2}B_{k3}] \tag{Б.11}$$

— собственный вектор-строка матрицы $\langle\mathbf{T}\rangle$. Поскольку $\mathbf{AB}=\mathbf{E}$, собственные векторы взаимно ортогональны и нормированы;

$$\mathbf{B}_j^*\mathbf{A}_k=\delta_{jk},$$

где δ_{jk} — символ Кронекера, обращающийся в единицу при $j=k$ и в нуль при $j\neq k$.

Уравнение (Б.8) можно записать в виде

$$(\langle\mathbf{T}\rangle-\lambda_k\mathbf{E})\,\mathbf{A}_k=0. \tag{Б.8′}$$

Здесь содержатся три однородных линейных уравнения относительно компонент $\mathbf{A}_k$. Выпишем эти уравнения для матрицы $\langle\mathbf{T}\rangle$, определяемой выражением (Б.6):

$$\begin{gathered}(\alpha-\lambda_k)\,A_{1k}+\beta A_{2k}=0,\\ \beta\eta A_{1k}-(\alpha\eta+\lambda_k)\,A_{2k}=0,\\ (\eta+\lambda_k)\,A_{3k}=0.\end{gathered} \tag{Б.12}$$

Для того чтобы система однородных уравнений была разрешима, необходимо и достаточно, чтобы ее определитель обращался в нуль, т. е.

$$|\langle \mathbf{T}\rangle - \lambda_k \mathbf{E}| = 0. \qquad (\text{Б}.13)$$

Определитель матрицы мы обозначаем вертикальными прямыми. Подставляя (Б.6) в (Б.13), получаем

$$\begin{vmatrix} \alpha-\lambda & \beta & 0 \\ \beta\eta & -\alpha\eta-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & -\eta-\lambda \end{vmatrix} = 0, \qquad (\text{Б}.14)$$

или

$$[\lambda^2 - \alpha(1-\eta)\lambda - \eta](\eta+\lambda) = 0, \qquad (\text{Б}.15)$$

где мы исключили β с помощью условия $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Левая часть (Б.13) и (Б.14) представляет собой *вековой определитель*, а уравнения (Б.13) — (Б.15) являются *вековыми*, или *характеристическими, уравнениями* для матрицы $\langle \mathbf{T}\rangle$. Собственные значения $\langle \mathbf{T}\rangle$ определяются как корни векового уравнения:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\alpha(1-\eta) \pm \sqrt{\alpha^2(1-\eta)^2 + 4\eta}\right], \qquad (\text{Б}.16)$$

$$\lambda_3 = -\eta,$$

где знаки + и — относятся к λ_1 и λ_2 соответственно.

Система уравнений (Б.12) позволяет выразить A_{1k}, A_{2k} и A_{3k} через собственные значения. Из (Б.15) и (Б.16) следует, что при $k = 1$ или $k = 2$ первые два уравнения в (Б.12) эквивалентны и, следовательно,

$$A_{2k} = \left(\frac{\lambda_k - \alpha}{\beta}\right) A_{1k} = \left(\frac{\beta\eta}{\alpha\eta + \lambda_k}\right) A_{1k}.$$

Второе равенство легко проверить с помощью (Б.15) и (Б.16). Третье из уравнений (Б.12) при $k = 1, 2$ дает $A_{3k} = 0$. При $k = 3$ уравнения (Б.12) дают $A_{13} = A_{23} = 0$ и A_{33} неопределенно, поскольку коэффициент при A_{33} в третьем уравнении (Б.12) равен нулю.

Из (Б.8), (Б.8′) или (Б.12) следует, что одна из компонент вектора $\mathbf{A}_k$, представляющего собой решение системы однородных линейных уравнений, всегда может быть выбрана произвольно. Учитывая это, положим $A_{11} = A_{12} = A_{33} = 1$. Тогда проведенный анализ дает

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \frac{\lambda_1-\alpha}{\beta} & \frac{\lambda_2-\alpha}{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (\text{Б}.17)$$

Легко найти и обратную матрицу

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{B} = (\lambda_1 - \lambda_2)^{-1} \begin{bmatrix} \alpha-\lambda_2 & \beta & 0 \\ \lambda_1-\alpha & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1-\lambda_2 \end{bmatrix}. \qquad (\text{Б}.18)$$

Матрицу **B** можно получить также, преобразовав (Б.10) к виду

$$B_k^*(\langle T\rangle - \lambda_k E) = 0, \qquad k = 1, 2, 3, \qquad (Б.19)$$

и рассматривая аналогичным образом систему однородных уравнений для компонент собственного вектора-строки. Справедливость этих результатов можно проверить подстановкой их в (Б.7′).

Мы рассмотрели здесь приведение матрицы $\langle T\rangle$ к диагональному виду в основном с целью проиллюстрировать стандартные методы, применяемые в целом ряде случаев, например при преобразовании матрицы статистических весов **U** (гл. 3). Более детально эти методы рассмотрены в соответствующих учебниках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oka S.*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 24, 657 (1942).
2. *Benoit H.*, Journ. Chim. Phys., 44, 18 (1947); *Benoit H.*, *Doty P. M.*, Journ. Phys. Chem., 57, 958 (1953).
3. *Волькенштейн М. В.*, *Птицын О. Б.*, Доклады АН СССР, 78, 657 (1951); ЖФХ, 26, 1061 (1952).
4. *Волькенштейн М. В.*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959, гл. 4.

Приложение В

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

Поскольку статистическая сумма Z представляет собой скалярную величину, она равна следу, т. е. сумме диагональных элементов матрицы. Из формулы (3.27) имеем

$$Z = \mathrm{Sp}\,(\mathbf{J}^*\mathbf{U}^{n-2}\mathbf{J}). \tag{B.1}$$

След произведения матриц инвариантен относительно циклической перестановки в аргументе, т. е.

$$Z = \mathrm{Sp}\,(\mathbf{U}^{n-2}\mathbf{J}\mathbf{J}^*). \tag{B.2}$$

Легко проверить, что это выражение эквивалентно выражению (3.27).

Подставляя вместо $\mathbf{U}$ выражение (3.28′) и снова производя циклическую перестановку, получаем

$$Z = \mathrm{Sp}\,(\mathbf{\Lambda}^{n-2}\mathbf{B}\mathbf{J}\mathbf{J}^*\mathbf{A}). \tag{B.3}$$

Выражения (3.31) и (3.32) можно получить из (В.3), если воспользоваться (3.25) для $\mathbf{J}^*$ и $\mathbf{J}$.

При исследовании одномерной модели Изинга [1—3] обычно вводят так называемые циклические граничные условия, т. е. полагают, что $n—1$-я связь находится в том же состоянии, что и вторая связь. При этом в (3.27) сохраняются лишь члены, определяемые диагональными элементами $\mathbf{U}^{n-2}$, которые можно просуммировать, получив

$$Z \approx \mathrm{Sp}\,(\mathbf{U}^{n-2}) = \sum_{\zeta=1}^{\nu} \lambda_\zeta^{n-2}. \tag{B.4}$$

Это выражение эквивалентно строгому выражению (3.31), если в последнем все коэффициенты Γ_ζ принять равными единице.

Мы не пользовались в тексте циклическими граничными условиями, поскольку они не оправданы физически и их введение не обязательно с математической точки зрения. В пределе очень больших n, когда сохраняется лишь наибольшее собственное значение, этот искусственный прием дает, конечно, правильный асимптотический результат (3.34).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kramers H. A.*, *Wannier G. H.*, Phys. Rev., 60, 252 (1941).
2. *Newell G. F.*, *Montroll E. W.*, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).
3. *Бирштейн Т. М.*, *Птицын О. Б.*, Конформации макромолекул, М., 1964, гл. 4.

Приложение Г

РАВНОВЕСИЕ МАКРОЦИКЛИЗАЦИИ [1, 2]

Рассмотрим систему, содержащую избыток бифункциональных мономерных единиц М, способных образовывать связи с двумя и только двумя другими мономерными единицами. Система может содержать также малое число монофункциональных единиц, обеспечивающих окончание линейных цепей. Следуя Джекобсону и Штокмайеру [1], рассмотрим процессы

$$M_y - \rightarrow M_{y-x} - + -M_x -, \qquad (Г.1)$$

$$-M_x - \rightleftarrows c\text{-}M_x, \qquad (Г.2)$$

где $c\text{-}M_x$ — циклический x-мер. Для простоты будем рассматривать концевые группы различных ациклических молекул, включая гипотетические промежуточные группы $-M_x-$ как свободные радикалы. Их реальная природа для наших целей несущественна. Суммируя (Г.1) и (Г.2), получаем уравнение химической реакции

$$M_y - \rightleftarrows M_{y-x} - + c\text{-}M_x, \qquad (Г.3)$$

для которой нам нужно найти константу равновесия.

Доля циклических молекул из x единиц, находящихся в равновесии с линейными цепями, определяется вероятностью того, что концы последовательности из x единиц будут совмещены в пространстве, т. е. определяется статистикой пространственных конфигураций рассматриваемых цепей. Равновесная константа циклизации для длинных циклов в принципе может служить мерой распределения конфигураций цепной молекулы, мерой ее «гибкости». Такой метод применим при значительно меньших степенях полимеризации, чем те, для которых могут быть использованы обычные методы рассеяния света и вязкости. Более того, это один из немногих методов, позволяющих получить информацию о конфигурации цепи в блоке. Излагаемая здесь теория воспроизводит теорию Джекобсона и Штокмайера [1], но применительно к реальным, а не к свободно-сочлененным цепям. Мы учитываем также необходимость

совпадения направлений концевых связей [2] (т. е. «свободных валентностей» —M_x—); мы отметим вытекающие отсюда следствия.

Стандартное изменение молярной свободной энергии для процесса (Г.1) равно

$$\Delta G^0_{(1)} = \Delta H^0_{(1)} - RT \ln \frac{4\pi}{N_A \sigma_a \delta \mathbf{r} \delta\omega}, \qquad (\text{Г.4})$$

где N_A — число Авогадро, $\Delta H^0_{(1)}$ — стандартная теплота диссоциации для процесса (Г.1), σ_a — число симметрии для ациклической или цепной молекулы (для цепи ПДМСО $\sigma_a = 2$), $\delta\mathbf{r}$ — элемент объема, в котором должны встретиться концы двух отдельных ациклических молекул, чтобы образовалась связь, а $\delta\omega$ — допустимая область углов между концевыми связями первого фрагмента (бирадикала) —M_x— и второго фрагмента. Таким образом, для протекания реакции (Г.1) справа налево необходимо выполнение двух условий: 1) концы должны сблизиться и 2) направления концевых связей, которые рассматриваются как свободные радикалы, должны быть коллинеарны с точностью до угла $\delta\omega$.

Поскольку расположение и ориентация диссоциировавших молекул некоррелированы, вероятности того, что эти условия будут выполнены, равны $N_A \delta\mathbf{r}$ и $\delta\omega/4\pi$ соответственно, когда молекулы всех типов содержатся в стандартной концентрации 1 *моль* на единицу объема. Из этих соображений сразу следует выражение (Г.4).

В процессе (Г.2) образуется внутримолекулярная связь, эквивалентная связи, разрушаемой в процессе (Г.1). Если цикл не настолько мал, чтобы создавать напряжения, то $\Delta H^0_{(2)} = \Delta H^0_{(1)}$. Концы —$M_x$ — должны встретиться в рассмотренных выше интервалах $\delta\mathbf{r}$ и $\delta\omega$. Вероятность того, что условие (1) будет выполнено, равна $W_x(0)\,\delta\mathbf{r}$, где $W_x(\mathbf{r})$ — функция распределения вектора $\mathbf{r}$ длины цепи из x единиц, отнесенная к единичному интервалу $\mathbf{r}$. Если x достаточно велико, то направления связей некоррелированы, когда условие (1) выполнено, так что вероятность выполнения условия (2) по-прежнему равна $\delta\omega/4\pi$. Таким образом,

$$\Delta G^0_{(2)} = -\Delta H^0_{(1)} - RT \ln \left[\frac{W_x(0)\,\delta\mathbf{r}\delta\omega\sigma_a}{4\pi\sigma_{Rx}} \right], \qquad (\text{Г.5})$$

где σ_{Rx} — число симметрии для x-мерного цикла. Из (Г.4) и (Г.5) имеем

$$\Delta G^0_{(3)} = -RT \ln \left[\frac{W_x(0)}{N_A \sigma_{Rx}} \right], \qquad (\text{Г.6})$$

и константа равновесия реакции (Г.3) равна

$$K_{(3)} \equiv K_x = \frac{W_x(0)}{N_A \sigma_{Rx}}. \qquad (\text{Г.7})$$

Это уравнения Джекобсона и Штокмайера [1]. Они показывают, что если реакционная способность концевой функциональной группы

не зависит от длины цепи, то равновесная константа циклизации равна

$$K_x \equiv \frac{[\mathrm{M}_{y-x}-]\,[\text{c-M}_x]}{[\mathrm{M}_y-]} = \frac{[\text{c-M}_x]}{p^x}, \qquad (\text{Г.8})$$

где p — степень реакции функциональных групп для ациклических компонент. Иначе p можно определить как отношение концентраций ациклических компонент из x и $x-1$ единиц. Если средняя длина цепи ациклических компонент намного больше x, то $p^x \approx 1$, и мы получаем в хорошем приближении [1]

$$K_x = \frac{W_x(0)}{N_A \sigma_{Rx}} \approx [\text{c-M}_x]. \qquad (\text{Г.9})$$

Исключение величин $\delta \mathbf{r}$ и $\delta\omega/4\pi$ при объединении (Г.4) и (Г.5) и получении (Г.6) обусловлено тем, что мы одинаковым образом учли условия (1) и (2) как для внутримолекулярной циклизации [т. е. реакции (Г.2)], так и для межмолекулярной рекомбинации [т. е. для реакции, обратной (Г.1)]. В частности, мы считали, что выполнение условия (1) в реакции (Г.2) не нарушает вероятности выполнения условия (2). Это означает, что при сближении концевых связей $-\mathrm{M}_x-$ их относительная ориентация должна оставаться случайной (т. е. некоррелированной). При малых x условия (2) и (1), очевидно, не могут быть независимыми. Так, если x соответствует минимальному циклу без напряжений, то при сближении концевых связей образуется либо регулярная полигональная конформация, либо аналогичная складчатая неплоская конформация, определяемая требованиями скрещенного расположения связей. Вероятность того, что условие (2) будет при этом выполнено, намного превысит $\delta\omega/4\pi$. Это и обусловливает легкость образования циклических соединений из участков минимального размера для ненапряженного цикла [2]. В ряду ПДМСО, например, число циклических тетрамеров в несколько раз превышает рассчитанное по формуле (Г.9) (см. ниже).

Для того чтобы проследить, когда при дальнейшем росте x, после того как оно принимает значение, отвечающее оптимально выгодным циклам (обычно из 6 или 8 связей в зависимости от гомологического ряда), условие (2) становится независящим от условия (1), требуется более детальный анализ. Для достаточно длинных циклов эти условия, очевидно, действуют независимо; при этом уравнения (Г.6)—(Г.9) Джекобсона — Штокмайера [1] оказываются строгими с точностью до ограничений, связанных с определением $W_x(0)$ для конечных цепей.

Для цепей такой длины, что условия, приводящие к уравнениям (Г.6)—(Г.9), выполняются, функция $W_x(\mathbf{r})$ должна быть в хорошем приближении гауссовой (см. гл. 8). Тогда

$$W_x(0) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r_x^2\rangle}\right)^{3/2}, \qquad (\text{Г.10})$$

где $\langle r_x^2 \rangle$ — квадрат длины реальной цепи из x единиц, усредненный по всем ее конфигурациям. Подставляя (Г.10) в (Г.7), получаем [2]

$$K_x = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_x^2 \rangle} \right)^{3/2} N_A^{-1} \sigma_{Rx}^{-1}. \tag{Г.11}$$

Мы отождествим $\langle r_x^2 \rangle$ с невозмущенным средним квадратом длины цепи $\langle r_x^2 \rangle_0$, определяемым, например, в разбавленном растворе полимера в Θ-растворителе. Разбухание молекул за счет исключения самопересечений пренебрежимо мало в концентрированных растворах и не имеет места в неразбавленных блочных полимерах.

Применение этих уравнений к полидиметилсилоксану (ПДМСО) носит иллюстративный характер. В этом случае $\sigma_{Rx} = 2x$ и, следовательно,

$$K_x = \frac{(3/\pi)^{3/2}}{2^{5/2} \langle r_x^2 \rangle_0^{3/2} N_A x}, \tag{Г.12}$$

или

$$K_x = \frac{(3/\pi)^{3/2}}{2^4 l^3 C_x^{3/2} x^{5/2} N_A}, \tag{Г.13}$$

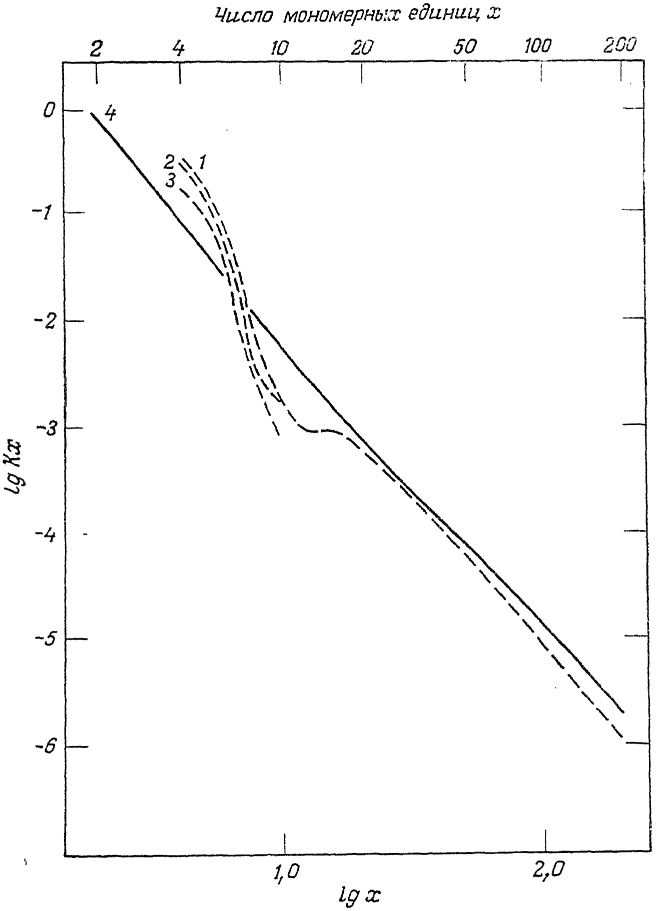
где $C_x = \langle r_x^2 \rangle_0 / 2xl^2$ — характеристическое отношение для x-мера.

Рассчитанная [2] по формуле (Г.13) константа K_x, выраженная в молях на литр, представлена на фиг. 101 (сплошная линия). Остальные кривые отвечают экспериментальным данным разных авторов. Наиболее полны данные Брауна и Слусарчука [3] для ПДМСО с x от 4 до 200 в растворе толуола при концентрации 222 *г/л* и температуре 110° С. Основным аналитическим методом была гелевая хроматография. На фиг. 101 представлены также данные Гартунга и Камиоло [4] для 25—75 вес. % ПДМСО в ксилоле и данные Кармайкла и Вингера [5] для неразбавленного полимера. Эти результаты, относящиеся к меньшим интервалам x, согласуются с данными Брауна и Слусарчука.

Браун и Слусарчук [3] описывают также менее детальные эксперименты для ПДМСО в отсутствие растворителя. При этих условиях, как и следовало ожидать, циклические компоненты составляли меньшую долю всего полимера, однако при $x > 11$ концентрация макроциклических силоксанов совпадала с точностью до 20% с их концентрацией для полимера в растворе толуола. Таким образом, константы K_x, определенные этими авторами в растворе и блоке, совпадают.

Рассчитанная кривая [2] на фиг. 101 хорошо согласуется с результатами Брауна и Слусарчука для области более высоких степеней полимеризации. Отличия рассчитанной и экспериментальной кривых при $x > 15$, видимо, не превышают ошибок опыта. Абсолютное значение K_x получается без введения произвольно выбираемых параметров.

Опыт показывает, что циклический тетрамер имеет концентрацию, в несколько раз большую, чем рассчитанная по $\langle r_4^2 \rangle_0$. Такое расхождение теории с экспериментом можно объяснить тем, что, когда для полимера рассматриваемой длины выполняется условие (1), условие (2) осуществляется весьма легко. Однако такое объяснение не позволяет интерпретировать минимум при значениях x от 10 до 12. Необходим детальный анализ линейных и циклических молекул такой длины. Нужно помнить, что в случае коротких цепей гауссово приближение для W_x (0) недостаточно точно, и это может объяс-



Фиг. 101. Константа равновесия макроциклизации для полидиметилсилоксана.

Пунктирные кривые представляют экспериментальные результаты: 1 — Брауна и Слусарчука [3], 2 — Гартунга и Камиоло [4], 3 — Кармайкла и Вингера [5]. Сплошная линия 4 рассчитана Семлиеном [2] по формуле [Г.13] при значениях $\langle r_x^2 \rangle_0$ для ПДМСО различной степени полимеризации x.

нить несовпадение рассчитанных и наблюдаемых значений K_x для малых циклов. При количественном анализе для тетрамера ошибка от использования гауссова приближения особенно велика.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jacobson H.*, *Stockmayer W. H.*, Journ. Chem. Phys., 18, 1600 (1950).
2. *Flory P. J.*, *Semlyen J. A.*, Journ. Am. Chem. Soc., 88, 3209 (1966).
3. *Brown J. F.*, *Slusarczuk G. M. J.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 931 (1965).
4. *Hartung H. A.*, *Camiolo S. M.*, Abstracts of papers of the Meeting of the American Chemical Society, Washington, D.C., March, 1962.
5. *Carmichael J. B.*, *Winger R.*, Journ. Polymer Sci., A, 3, 971 (1965).

Приложение Д

РАЗЛОЖЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕКТОРА ДЛИНЫ ЦЕПИ ПО ПОЛИНОМАМ ЭРМИТА [1]

Полиномы Эрмита задаются следующим образом [2]:

$$H_\nu(x) = (-1)^\nu e^{x^2} \partial^\nu \frac{e^{-x^2}}{\partial x^\nu}. \qquad (Д.1)$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} H_1(x) &= 2x, \\ H_2(x) &= 2(2x^2-1), \\ H_3(x) &= 2^2 x(2x^2-3), \\ H_5(x) &= 2^3 x(4x^4-20x^2+15), \\ H_7(x) &= 2^4 x(8x^6-84x^4+210x^2-105). \end{aligned} \qquad (Д.2)$$

Если умножить эти функции на $e^{-x^2/2}$, то они удовлетворяют условиям ортогональности

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_\nu(x) H_\xi(x)\, dx = 2^\nu \pi^{1/2} \nu!\, \delta_{\nu\xi}, \qquad (Д.3)$$

где $\delta_{\nu\xi}$ — символ Кронекера.

Функцию распределения $\mathscr{W}(\rho)$, введенную в гл. 8 (стр. 328), можно разложить по полиномам Эрмита следующим образом [1]:

$$\mathscr{W}_n(\rho) = \pi^{-3/2} e^{-\rho^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} h_\nu(n)\, \rho^{-1} H_{\nu+1}(\rho), \qquad (Д.4)$$

или

$$\mathscr{W}_n(\rho) = \mathscr{W}_\infty(\rho) \sum_{\nu=0}^{\infty} h_\nu(n)\, \rho^{-1} H_{\nu+1}(\rho). \qquad (Д.5)$$

Индексы n и ∞ указывают здесь длину цепи. Коэффициенты $h_\nu(n)$ можно вычислить по обычной схеме, умножая (Д.4) на $\rho H_{\nu+1}(\rho)$ и интегрируя. Используя условие ортогональности (Д.3), получаем

при этом

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} H_{\nu+1}(\rho)\,\mathscr{W}(\rho)\,\rho\,d\rho = h_\nu \pi^{-1} 2^{\nu+1}(\nu+1)! \tag{Д.6}$$

и

$$h_\nu\left[\frac{1}{2^{\nu+3}}(\nu+1)!\right]\int\limits_{-\infty}^{\infty} \rho^{-1} H_{\nu+1}(\rho)\,\mathscr{W}(\rho)\,4\pi\rho^2\,d\rho. \tag{Д.7}$$

Так как $\mathscr{W}(\rho)$ — четная функция ρ, то интеграл обращается в нуль при нечетном ν, поскольку $\rho^{-1}H_{\nu+1}$ является нечетной функцией ρ при $\nu = 1, 3, 5$ и т. д. Отсюда $h_\nu = 0$ для целочисленных нечетных ν. Для четных ν можно интегрировать по половине интервала, что дает

$$h_\nu = \left[\frac{1}{2^{\nu+2}}(\nu+1)!\right]\int\limits_{0}^{\infty} \rho^{-1} H_{\nu+1}(\rho)\,\mathscr{W}(\rho)\,4\pi\rho^2\,d\rho =$$

$$= \left[\frac{1}{2^{\nu+2}}(\nu+1)!\right]\langle\rho^{-1}H_{\nu+1}(\rho)\rangle. \tag{Д.8}$$

Подставляя в (Д.8) полиномы Эрмита с нечетным индексом и учитывая, что $\rho^2 = 3r^2/2\langle r^2\rangle$, получаем

$$\begin{aligned}
h_0 &= \frac{1}{2},\\
h_2 &= \left(\frac{1}{2^2\cdot 3!}\right)(2\langle\rho^2\rangle - 3) = 0,\\
h_4 &= \left(\frac{1}{2^3\cdot 5!}\right)(4\langle\rho^4\rangle - 20\langle\rho^2\rangle + 15) =\\
&= \left(\frac{1}{2^5\cdot 2!}\right)\left(\frac{3\langle r^4\rangle}{5\langle r^2\rangle^2} - 1\right),\\
h_6 &= \left(\frac{1}{2^4\cdot 7!}\right)(8\langle\rho^6\rangle - 84\langle\rho^4\rangle + 210\langle\rho^2\rangle - 105) =\\
&= \left(\frac{1}{2^7\cdot 3!}\right)\left(\frac{3^2\langle r^6\rangle}{5\cdot 7\langle r^2\rangle^3} - \frac{3^2\langle r^4\rangle}{5\langle r^2\rangle^2} + 2\right)
\end{aligned} \tag{Д.9}$$

и т. д. По причинам, изложенным в гл. 8 (см. примечание на стр. 326), мы опустили индекс нуль при $\langle r^{2p}\rangle$.

Величины h_{2p} связаны с величинами g_{2p}, определенными выражениями (8.20) и (8.21):

$$h_{2p} = \frac{(-1)^p g_{2p}}{2^{p+1}}. \tag{Д.10}$$

Подставляя (Д.10) и полиномы Эрмита (Д.2) в (Д.4), получаем [1] формулу (8.27), которая была впервые выведена Нагаи [3] более

длинным путем на основе метода преобразования Фурье. Мы используем в тексте этот последний метод, поскольку для последующего анализа требуется фурье-образ функции $\mathscr{W}(\mathbf{r})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jernigan R. L.*, Ph. D. thesis, Stanford University, 1967.
2. *Margenau H.*, *Murphy G. M.*, The Mathematics of Physics and Chemistry, 2nd ed., New York, 1956, pp. 122—126.
3. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 38, 924 (1963).

Приложение E

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕКТОРА ДЛИНЫ ЦЕПИ ДЛЯ СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННЫХ ЦЕПЕЙ

Формула (8.33) для функции распределения вектора длины свободно-сочлененной цепи из n связей длиной l каждая может быть записана в виде

$$W(\mathbf{r}) = (2\pi^2 r l^2)^{-1} I_n(\sigma), \tag{E.1}$$

где $\sigma = r/l$ и

$$I_n(\sigma) = \int_0^\infty (\sin \sigma y \sin^n y)\, y^{-(n-1)}\, dy, \tag{E.2}$$

а y заменяет ql. Рассмотрим сначала эти функции в случае малых n.

Для $n=2$, используя известное тригонометрическое соотношение, получаем

$$I_2(\sigma) = \left(\frac{1}{2}\right) \int_0^\infty [\cos(\sigma y - y) - \cos(\sigma y + y)]\, y^{-1} \sin y\, dy.$$

Поскольку

$$\int_0^\infty (\cos ay \sin y)\, y^{-1}\, dy = \begin{cases} \frac{\pi}{2}, & a^2 < 1, \\ \frac{\pi}{4}, & a^2 = 1, \\ 0, & a^2 > 1, \end{cases}$$

то

$$I_2(\sigma) = \begin{cases} \frac{\pi}{4}, & 0 < \sigma < 2, \\ \frac{\pi}{8}, & \sigma = 2, \\ 0, & \sigma = 0 \quad \text{или} \quad \sigma > 2. \end{cases} \tag{E.3}$$

Для $n=3$

$$I_3(\sigma) = \frac{1}{2} \int_0^\infty [\cos(\sigma y - y) - \cos(\sigma y + y)]\, (\sin^2 y)\, y^{-2}\, dy.$$

Интегрируя по частям и рассматривая $y^{-2}\,dy$ как дифференциал, получаем

$$I_3(\sigma)=\frac{1}{2}\int\limits_0^\infty \{2\,[\cos(\sigma y-y)-\cos(\sigma y+y)]\cos y-$$

$$-[(\sigma-1)\sin(\sigma y-y)-(\sigma+1)\sin(\sigma y+y)]\sin y\}\,y^{-1}\sin y\,dy=$$

$$=\frac{1}{4}\int\limits_0^\infty [(3-\sigma)\cos(\sigma y-2y)+2\sigma\cos(\sigma y)-$$

$$-(3+\sigma)\cos(\sigma y+2y)]\,y^{-1}\sin y\,dy,$$

или

$$I_3(\sigma)=\begin{cases}\dfrac{\pi\sigma}{4}, & 0\leqslant\sigma\leqslant 1,\\ \dfrac{\pi(3-\sigma)}{8} & 1\leqslant\sigma\leqslant 3,\\ 0, & \sigma\geqslant 3.\end{cases}\qquad\text{(E.4)}$$

Подстановка (E.3) и (E.4) в (E.1) дает формулы (8.36) и (8.37).

При произвольном значении n, интегрируя в (E.2) по частям, получаем

$$I_n(\sigma)=(n-2)^{-1}\int\limits_0^\infty [\sigma\cos\sigma y\sin y+n\sin\sigma y\cos y]\,y^{-(n-2)}\sin^{n-1}y\,dy=$$

$$=[2(n-2)]^{-1}\int\limits_0^\infty [(n+\sigma)\sin(\sigma y+y)+$$

$$+(n-\sigma)\sin(\sigma y-y)]\,y^{-(n-2)}\sin^{n-1}y\,dy.$$

Следовательно,

$$2(n-2)\,I_n(\sigma)=(n+\sigma)\,I_{n-1}(\sigma+1)+(n-\sigma)\,I_{n-1}(\sigma-1).\qquad\text{(E.5)}$$

Решение этого рекуррентного уравнения имеет вид

$$I_n(\sigma)=\frac{\pi}{4}n(n-1)\sum_{t=0}^{\tau}\left[\frac{(-1)^t}{t!\,(n-t)!}\right]\left[\frac{n-\sigma-2t}{2}\right]^{n-2},\qquad\text{(E.6)}$$

где

$$\frac{n-\sigma-2}{2}\leqslant\tau<\frac{n-\sigma}{2}.$$

Полученный результат можно проверить, подставляя (E.6) в (E.5). Расчеты, хотя и утомительны, но не сложны. Подстановка (E.6)

в (Е.1) приводит к формуле Трелоара (8.39) [1]. Таким образом, мы установили, что эта формула соответствует формуле Рэлея (8.33) [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Treloar L. R. G.*, Trans. Faraday Soc., **42**, 77 (1946); The Physics of Rubber Elasticity, 2nd ed., Oxford, 1958, p. 97 et seq. (см. перевод первого издания: *Трелоар Л.*, Физика упругости каучука, М., 1953).
2. *Lord Rayleigh*, Phil. Mag. (6), **37**, 321 (1919).

Приложение Ж

ЦЕПЬ ПОРОДА—КРАТКИ [1, 2]

Эта гипотетическая модель цепной молекулы основана на предположении о непрерывной кривизне скелета цепи при случайном направлении кривизны в каждой точке траектории [1, 2]. Такую цепь обычно называют червеобразной. Модель особенно часто используют для описания жестких цепей, однако область ее применимости не ограничивается лишь такими цепями.

Исходной моделью для цепи Порода — Кратки является цепь со свободным вращением при фиксированном валентном угле θ между связями. Цепь Порода — Кратки связана с этой моделью в более сильной степени, чем другие рассмотренные в тексте типы цепей. Для цепи со свободным вращением средняя проекция k-й связи на направление первой связи равна $l'\alpha^{k-1}$, где l' — длина связи, $\alpha = \cos\theta'$, а θ' — фиксированный угол между соседними связями. Штрихом мы обозначаем связи и углы в модельной цепи со свободным вращением, чтобы отличать их от соответствующих значений для реальной цепи, которой сопоставляется модель. Средняя сумма проекций n' связей на направление первой связи равна [1, 2]

$$\overline{X}_1 = \mathbf{r}\left(\frac{\mathbf{l}_1}{l_1}\right) = l' \sum_{k=0}^{n'-1} \alpha^k, \qquad (Ж.1)$$

где $\mathbf{l}_1/l_1$ — единичный вектор первой связи.

При неограниченном росте цепи величина $\overline{X}_1$ становится равной персистентной длине, определенной в гл. 4 (см. стр. 126) как сумма средних проекций всех связей от $i = 1$ до ∞ на направление первой связи. Обозначив персистентную длину a, получаем из (Ж.1)

$$a = \frac{l'}{1-\alpha}. \qquad (Ж.2)$$

Персистентная длина реальной цепи определяется ее структурой и степенью заторможенности внутреннего вращения. Она непосредственно связана с характеристическим отношением C_∞ [см. (4.48)].

Будем составлять свободно-сочлененную цепь конечной длины из все более коротких связей, так чтобы *контурная длина* цепи L

и ее персистентная длина a оставались постоянными. Продолжая этот процесс вплоть до $l' = 0$ и $n' = \infty$, мы получаем цепь Порода — Кратки [1, 2] с непрерывно меняющимся направлением. В рассматриваемом пределе величина $1 - \alpha$ также обращается в нуль, причем таким образом, что величина a (Ж.2) сохраняет фиксированное значение. Формулу (Ж.2) можно заменить на

$$a = \lim_{l' \to 0} \left(- \frac{l'}{\ln \alpha} \right). \quad (Ж.3)$$

Подставляя это определение a в (Ж.1), получаем

$$\overline{X}_1 = l' \sum_{k=0}^{n'-1} \exp\left(- \frac{kl'}{a} \right) = \quad (Ж.4)$$

$$= \int_0^L \exp\left(- \frac{K}{a} \right) dK = \quad (Ж.5)$$

$$= a \left[1 - \exp\left(- \frac{L}{a} \right) \right], \quad (Ж.6)$$

где $L = n'l'$.

Чтобы заменить $\overline{X_1}$ на обычно рассматриваемую величину $\langle r^2 \rangle_0$, можно воспользоваться соотношением между дифференциалами [1, 2]

$$d \langle r^2 \rangle_0 = 2 \langle \mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} \rangle = 2\overline{X}_1 dL. \quad (Ж.7)$$

Это соотношение легко получить, прибавляя к началу цепи величину dL. Тогда $d\mathbf{r}$ равно dL по абсолютной величине, а его направление совпадает с X_1. Отсюда сразу получается соотношение (Ж.7). Подставляя выражение (Ж.6) для $\overline{X}_1$ в (Ж.7) и интегрируя, имеем [1, 2]

$$\frac{\langle r^2 \rangle_0}{L} = 2a \left[1 - \left(\frac{a}{L} \right) (1 - e^{-L/a}) \right] \quad (Ж.8)$$

и в пределе $L \to \infty$

$$\left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{L} \right)_\infty = 2a. \quad (Ж.9)$$

Таким образом, модельная цепь Порода — Кратки описывается двумя параметрами a и L. Для дальнейшего анализа необходимо установить соответствие между этими параметрами и характеристиками реальной цепи. Здесь имеется некоторый произвол. Разумно поступать следующим образом. Отождествим L с длиной $r_{\text{макс}}$ полностью вытянутой реальной цепи. Таким образом мы определяем

L/nl. Отметим, что $L = r_{\text{макс}}$, вообще говоря, меньше, чем nl, за счет ограничений, накладываемых фиксированными валентными углами [1]). Выберем теперь a так, чтобы значения C_∞ для рассматриваемой модели и реальной цепи совпадали. Предельное значение характеристического отношения для модельной цепи, согласно (Ж.9), равно

$$C_\infty \equiv \left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty = \left(\frac{L}{nl}\right)\left(\frac{2a}{l}\right), \qquad (\text{Ж.10})$$

где l и n — длина связи и число связей соответственно в *реальной* цепи [2]). Тогда соотношение Порода — Кратки (Ж.8) для второго момента $\mathbf{r}$ можно записать в виде

$$\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2} = C_\infty\left[1-\left(\frac{L}{a}\right)^{-1}\left(1-e^{-L/a}\right)\right], \qquad (\text{Ж.11})$$

где предполагается, что L связано с n, согласно (Ж.10).

В случае коротких или очень жестких цепей можно разложить (Ж.8) в ряд

$$\frac{\langle r^2\rangle_0}{L} = L\left[1-\left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{L}{a}\right)+\left(\frac{1}{12}\right)\left(\frac{L}{a}\right)^2-\ldots\right], \quad \frac{L}{a}<1. \qquad (\text{Ж.12})$$

Для длинных, или «гибких» цепей

$$\frac{\langle r^2\rangle_0}{L} \approx 2a\left[1-\left(\frac{L}{a}\right)^{-1}\right], \quad \frac{L}{a} \gg 1, \qquad (\text{Ж.13})$$

или

$$\frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2} \approx C_\infty\left[1-\left(\frac{L}{a}\right)^{-1}\right], \quad \frac{L}{a} \gg 1. \qquad (\text{Ж.14})$$

В этом предельном случае характеристическое отношение является линейной функцией от L^{-1} или n^{-1}.

Германс и Ульман [3] и Хейне, Кратки и Пород [4] получили выражения для четвертого и шестого моментов $\mathbf{r}$ цепи Порода — Кратки. Бенуа и Доти [5] вывели формулу для невозмущенного радиуса инерции такой модельной цепи:

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{L} = \left(\frac{a}{3}\right)\left\{1-\frac{3a}{L}\left[1-2\frac{a}{L}+2\left(\frac{a}{L}\right)^2-2\left(\frac{a}{L}\right)^2 e^{-L/a}\right]\right\}, \qquad (\text{Ж.15})$$

или

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2} = \left(\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}\right)_\infty\left[1-3\frac{a}{L}+6\left(\frac{a}{L}\right)^2-6\left(\frac{a}{L}\right)^3\left(1-e^{-L/a}\right)\right]. \qquad (\text{Ж.16})$$

---

[1]) Такое определение L в ряде случаев может приводить к трудностям. Так, если валентные углы θ при последовательных атомах скелета различаются, то наиболее вытянутая конформация будет неплоской и ее точное геометрическое описание не столь просто.

[2]) Согласно (4.48), для реальной цепи $(\langle r^2\rangle_0/nl^2)_\infty = (2a - l)/l$. Это выражение отличается от аналогичного выражения (Ж.10) для модельной цепи Порода — Кратки. Различие частично обусловлено включением первой связи реальной цепи, направление которой по определению совпадает с направлением $\overline{X}_1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Porod G.*, Monatsh. Chem., 80, 251 (1949).
2. *Kratky O.*, *Porod G.*, Rec. Trav. Chim., 68, 1106 (1949).
3. *Hermans J. J.*, *Ullman R.*, Physica, 18, 951 (1952).
4. *Heine S.*, *Kratky O.*, *Porod G.*, Makromol. Chem., **44**, 682 (1961).
5. *Benoit H.*, *Doty P.*, Journ. Phys. Chem., 57, 958 (1953).

Приложение 3

СРЕДНЯЯ ОРИЕНТАЦИЯ НЕКОТОРОГО ВЕКТОРА В ЦЕПИ ПРИ ФИКСИРОВАННОМ ВЕКТОРЕ ЕЕ ДЛИНЫ r

Проводимый здесь анализ [1] относится к молекулярной цепи с фиксированным в лабораторной системе координат XYZ вектором длины цепи $\mathbf{r}$. Рассматриваемая «молекула» может быть, например, частью сетки между поперечными сшивками, как мы это подробно обсуждали в гл. 9, § 3. Во всяком случае, единственное ограничение, наложенное на цепь,— это фиксирование вектора $\mathbf{r}$ между ее концами.

Будем рассматривать единичный вектор $\mathbf{v}_{it}$, связанный с i-й связью главной цепи или с соответствующей единицей. Если этот вектор ориентирован вдоль направления одной из главных компонент тензора оптической поляризуемости α, то полученные результаты будут применимы к исследованию двойного лучепреломления при растяжении (см. гл. 9, § 3). В то же время если вектор $\mathbf{v}_{it}$ отождествить с моментом перехода при возбуждении группы i и поглощении излучения данной длины волны, то проводимый анализ может служить основой для расчета дихроичного отношения. Наконец если единичный вектор направить вдоль связи, то можно найти преимущественную ориентацию этой связи при растяжении. Мы рассмотрим зависимость от длины цепи r среднего квадрата проекции вектора $\mathbf{v}_{it}$ на вектор $\mathbf{r}$, не выбирая какого-либо определенного направления $\mathbf{v}_{it}$. Полученная зависимость будет представлена в виде ряда по четным степеням r на основе метода, предложенного Нагаи [1].

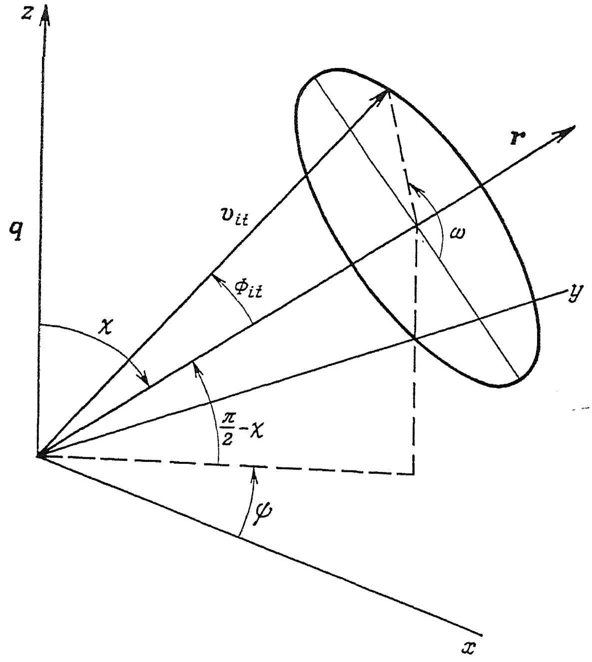
Пусть $(\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X})$ — косинус угла между $\mathbf{v}_{it}$ и осью X фиксированной системы координат. Тогда

$$\langle(\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X})^2\rangle_r = \widetilde{Z}_{\mathbf{r}}^{-1} \int \underset{\mathbf{r}}{\cdots} \int (\mathbf{v}_{it}\mathbf{X})^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{\sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\,\{\varphi\}}{8\pi^2 d\mathbf{r}}, \quad (3.1)$$

где $Z_{\mathbf{r}}$ — конфигурационная статистическая сумма цепи с фиксированным $\mathbf{r}$ [см. (8.2)], χ, ψ, ω — эйлеровы углы, а $\{\varphi\}$ — набор углов внутреннего вращения связей главной цепи; определения этих и других символов даны в гл. 8, § 1. Фурье-образ интеграла в (3.1) имеет вид

$$H_{it}(\mathbf{q}) = \int e^{\widetilde{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \widetilde{Z}_{\mathbf{r}} \langle(\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X})^2\rangle_r\, d\mathbf{r} = (8\pi^2)^{-1} \int \cdots \int (\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X})^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times$$
$$\times \exp(\widetilde{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \sin\chi\, d\chi\, d\psi\, d\omega\, d\,\{\varphi\}. \quad (3.2)$$

Чтобы вычислить это выражение, удобно ввести новую систему координат xyz, в которой ось z параллельна вектору $\mathbf{q}$, ось x лежит



Фиг. 102. Введение системы координат и эйлеровых углов.

в плоскости Xz, составляя острый угол с X. Эйлеровы углы определены на фиг. 102, т. е. χ и ψ представляют собой полярный и азимутальный углы соответственно, определяющие положение $\mathbf{r}$ относительно полярной оси $\mathbf{q}$ (или z); ω определяет поворот плоскости, задаваемой $\mathbf{v}_{it}$ и $\mathbf{r}$, от плоскости $\mathbf{r}$ и z. Введем угол Φ_{it}, образуемый $\mathbf{v}_{it}$ и $\mathbf{r}$, а также угол τ между $\mathbf{q}$ и фиксированной осью X (не показанной на фиг. 102):

$$\cos\tau \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{X}) = \frac{q_1}{q}, \qquad (3.3)$$

где q_1 — проекция $\mathbf{q}$ на X, а $q = |\mathbf{q}|$. Тогда единичный вектор вдоль оси X выражается в системе координат xyz как

$$\frac{\mathbf{X}}{X} = \begin{bmatrix} \sin\tau \\ 0 \\ \cos\tau \end{bmatrix}. \qquad (3.4)$$

Единичный вектор v_{it} в той же системе координат имеет вид

$$v_{it} = \begin{bmatrix} \sin\chi\cos\psi\cos\Phi_{it} + (\cos\chi\cos\psi\cos\omega - \sin\psi\sin\omega)\sin\Phi_{it} \\ \sin\chi\sin\psi\cos\Phi_{it} + (\cos\chi\sin\psi\cos\omega + \cos\psi\sin\omega)\sin\Phi_{it} \\ \cos\chi\cos\Phi_{it} - \sin\chi\cos\omega\sin\Phi_{it} \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

и косинус угла между этими векторами равен

$$(v_{it}, X) = \sin\tau\,[\sin\chi\cos\chi\cos\Phi_{it} + (\cos\chi\cos\psi\cos\omega - \\ - \sin\psi\sin\omega)\sin\Phi_{it}] + \cos\tau\,[\cos\chi\cos\Phi_{it} - \sin\chi\cos\omega\sin\Phi_{it}]. \quad (3.6)$$

Подставляя (3.6) в (3.2) и интегрируя по эйлеровым углам при фиксированной внутренней конфигурации $\{\varphi\}$, получаем

$$H_{it}(\mathbf{q}) = \frac{1}{3}\int\dots\int\left\{\frac{\sin qr}{qr} + \frac{1}{2}(3\cos^2\tau - 1)(3\cos^2\Phi_{it} - 1)\times \right. \\ \left. \times\left[-\frac{\sin qr}{qr} + \frac{3\cos qr}{(qr)^2} - \frac{3\sin qr}{(qr)^3}\right]\right\} e^{-E/kT}\, d\{\varphi\}, \quad (3.7)$$

или

$$H_{it}(\mathbf{q}) = \frac{1}{3}\int\dots\int\left\{\left[1 - \frac{(qr)^2}{3!} + \frac{(qr)^4}{5!} - \frac{(qr)^6}{7!} + \dots\right] - \right. \\ - \frac{1}{2}(3\cos^2\tau - 1)(3\cos^2\Phi_{it} - 1)\times \\ \left. \times\left[\frac{(qr)^2}{5\cdot 3} - \frac{(qr)^4}{7\cdot 5\cdot 3!} + \frac{(qr)^6}{9\cdot 7\cdot 5!} - \dots\right]\right\} e^{-E/kT} d\{\varphi\}. \quad (3.8)$$

Результат интегрирования по внутренним конфигурационным переменным может быть выражен через конфигурационные средние различных величин, т. е.

$$H_{it}(\mathbf{q}) = \frac{Z}{3}\left\{\left[1 - \frac{\langle r^2\rangle_0 q^2}{3!} + \frac{\langle r^4\rangle_0 q^4}{5!} - \dots\right] + \right. \\ + \left[\frac{1}{30}(3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0 - \langle r^2\rangle_0) - \frac{1}{420}(3\langle r^4\cos^2\Phi_{it}\rangle_0 - \langle r^4\rangle_0)\, q^2 + \right. \\ \left.\left. + \frac{1}{15120}(3\langle r^6\cos^2\Phi_{it}\rangle_0 - \langle r^6\rangle_0)\, q^4 - \dots\right](q^2 - 3q_1^2)\right\}, \quad (3.9)$$

где q_1 определяется выражением (3.3), а Z — статистическая сумма для цепи, на которую не наложено никаких ограничений [см. (8.1) и (8.5)]. Умножая оба ряда в скобках в (3.9) на результат разложения в ряд $\exp(\langle r^2\rangle_0 q^2/6)$, можно представить (3.9) в виде

$$H_{it}(\mathbf{q}) = \frac{Z}{3}\exp\left(\frac{-\langle r^2\rangle_0 q^2}{6}\right)\left\{1 + \left[\eta_2\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right) + \eta_4\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^2 q^2 + \right.\right. \\ \left. + \eta_6\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^3 q^4 + \dots\right](q^2 - 3q_1^2) + \\ \left. + \left[g_4\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^2 q^4 + g_6\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^3 q^6 + \dots\right]\right\}, \quad (3.10)$$

где

$$\eta_2 = \frac{1}{10}\left(\frac{3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0} - 1\right),$$

$$\eta_4 = \frac{1}{20}\left[\left(\frac{3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0} - 1\right) - \frac{3}{7}\left(\frac{3\langle r^4\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^2} - \frac{\langle r^4\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^2}\right)\right], \tag{3.11}$$

$$\eta_6 = \frac{1}{80}\left[\left(\frac{3\langle r^2\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0} - 1\right) - \frac{6}{7}\left(\frac{3\langle r^4\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^2} - \frac{\langle r^4\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^2}\right) + \frac{1}{7}\left(\frac{3\langle r^6\cos^2\Phi_{it}\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^3} - \frac{\langle r^6\rangle_0}{\langle r^2\rangle_0^3}\right)\right]$$

и т. д., а g_4, g_6 и др. определяются (8.20). Индекс it при η_{2p} для простоты опущен.

Согласно интегральной теореме Фурье,

$$\langle(\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X})^2\rangle_r = (2\pi)^{-3}\tilde{Z}_\mathbf{r}^{-1}\int H_{it}(\mathbf{q})\exp(-\tilde{i}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\,d\mathbf{q}. \tag{3.12}$$

Для наших целей удобно направить вектор длины цепи, входящий в (3.12), вдоль фиксированной оси X. Тогда $(\mathbf{v}_{it}, \mathbf{X}) = \cos\Phi_{it}$, а $q_1 = (\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\,r^{-1}$ определяет полярный угол, который $\mathbf{q}$ составляет с вектором $\mathbf{r}$, играющим теперь роль фиксированной оси. Подставляя (3.10) в (3.12) и интегрируя по азимутальному углу, получаем

$$\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r = \left(\frac{1}{12\pi^2}\right)\left(\frac{Z}{\tilde{Z}_\mathbf{r}}\right)\int_0^\infty\int_{-q}^{q}\left[1 + \eta_2\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)(q^2 - 3q_1^2) + \eta_4\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^2(q^2 - 3q_1^2)\,q^2 + \ldots \right.$$
$$\left.\ldots + g_4\left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{3}\right)^2 q^4 + \ldots\right]\exp(-\tilde{i}q_1 r)\exp\left(-\frac{\langle r^2\rangle_0\,q^2}{6}\right)q\,dq\,dq_1. \tag{3.13}$$

С точностью до членов с r^4 при сохранении лишь членов, содержащих параметры до η_4 и g_4, этот результат имеет вид

$$\langle\cos^2\Phi_{it}\rangle_r = \frac{1}{3}\left(\frac{3}{2\pi\langle r^2\rangle_0}\right)^{3/2}\left(\frac{\tilde{Z}_\mathbf{r}}{Z}\right)^{-1}\left[\exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r^2\rangle_0}\right) + \eta_2\left(\frac{6r^2}{\langle r^2\rangle_0} - \frac{9r^4}{\langle r^2\rangle_0^2} + \ldots\right) + \eta_4\left(\frac{42r^2}{\langle r^2\rangle_0} - \frac{81r^4}{\langle r^2\rangle_0^2} + \ldots\right) + \ldots\right.$$
$$\left.\ldots + 15g_4\left(1 - \frac{7r^2}{2\langle r^2\rangle_0} + \frac{189r^4}{40\langle r^2\rangle_0^2} - \ldots\right) + \ldots\right]. \tag{3.14}$$

Подстановка

$$\frac{\tilde{Z}_\mathbf{r}}{Z} = W(\mathbf{r}) \cong \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2\rangle_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r^2\rangle_0}\right)\left[1 + 15g_4\left(1 - \frac{2r^2}{\langle r^2\rangle_0} + \frac{3r^4}{5\langle r^2\rangle_0^2}\right)\right]$$

в соответствии с (8.11), (8.26) и (8.76) дает

$$\langle \cos^2 \Phi_{it} \rangle_r - \frac{1}{3} = \beta_{2;\, it} \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} + \beta_{4;\, it} \left(\frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} \right)^2 + \ldots, \tag{3.15}$$

что соответствует (9.93) при

$$\beta_{2;\, it} = 2 (\eta_2 + 7\eta_4 + \ldots)(1 - 15g_4 + \ldots), \tag{3.16}$$

$$\beta_{4;\, it} = 6 (10\eta_2 g_4 - \eta_4 + 85\eta_4 g_4 - \ldots). \tag{3.17}$$

Эти соотношения полностью [1]) воспроизводят результаты Нагаи [1], за исключением того, что отсутствуют члены с r^6, которые Нагаи частично учитывает. Нагаи [1] показал, что η_2 (в наших обозначениях) имеет порядок n^{-1}, а η_4 (и также η_6) — порядок n^{-2}. Аналогичным образом для больших n g_4 имеет порядок n^{-1}. Таким образом, (3.15), (3.16) и (3.17) содержат все члены порядка n^{-1} и n^{-2} и, следовательно, справедливы для цепей достаточной длины при малых относительных растяжениях, когда r^2 не намного больше, чем $\langle r^2 \rangle_0$.

Рассмотрим теперь применение полученных результатов к двойному лучепреломлению при растяжении [2]. Действуя по той же схеме, которая позволила перейти от (9.97) к (9.101), и направляя вектор $\mathbf{v}_{it}$ вдоль главной оси тензора поляризуемости α_i i-й группы для разности поляризуемостей в направлениях параллельно и перпендикулярно $\mathbf{r}$, получаем

$$\Delta\alpha_r = \frac{3}{2} (\alpha_r - \bar{\alpha}) = \frac{3}{2} \sum_i \sum_t \alpha_{it} \left(\langle \cos^2 \Phi_{it} \rangle_r - \frac{1}{3} \right) =$$

$$= \Gamma_2 \left(\frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} \right) + \Gamma_4 \left(\frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} \right)^2 + \ldots, \tag{3.18}$$

где

$$\Gamma_2 = (\gamma_2 + 7\gamma_4 + \ldots)(1 - 15g_4 + \ldots), \tag{3.19}$$

$$\Gamma_4 = 3 (10\gamma_2 g_4 - \gamma_4 + 85\gamma_4 g_4 - \ldots), \tag{3.20}$$

$$\gamma_2 = \frac{9}{10} \sum_i \frac{\langle \mathbf{r}^T \hat{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0}, \tag{3.21}$$

$$\gamma_4 = \frac{9}{20} \left[\sum_i \frac{\langle \mathbf{r}^T \hat{\alpha}_i \mathbf{r} \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0} - \frac{3}{7} \sum_i \frac{\langle (\mathbf{r}^T \hat{\alpha}_i \mathbf{r})(\mathbf{r}^T \mathbf{r}) \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_0^2} \right]. \tag{3.22}$$

Здесь $\hat{\alpha}_i = \alpha_i - \bar{\alpha}_i \mathbf{E}_3$ — тензор с нулевым следом, определенный в (9.102). Параметр, который мы обозначили γ_2, должен быть вычислен по формулам (9.108) и (9.109). Расчет второй суммы в γ_4 значительно более сложен.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nagai K.*, Journ. Chem. Phys., 40, 2818 (1964).
2. *Flory P. J.*, *Jernigan R. L.*, *Tonelli A. E.*, Journ. Chem. Phys., 48, 3822 (1968).

[1]) В (3.16) и (3.17) включены члены $\eta_4 g_4$, опущенные Нагаи [1].

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

1. Математические обозначения

$\langle\ \rangle$ — статистикомеханическое среднее величины в скобках по всем конфигурациям цепи,

$\langle\ \rangle_0$ — то же для цепи, не возмущенной взаимодействиями дальнего порядка или внешними ограничениями,

$\mathbf{b}$ — вектор или его представление в виде матрицы-столбца,

$\mathbf{b}^T$ — транспонированная форма $\mathbf{b}$, строка,

$|\mathbf{b}|$ — абсолютная величина вектора $\mathbf{b}$,

$[b_{\alpha\beta}]$ — матрица $\mathbf{B}$, состоящая из элементов $b_{\alpha\beta}$,

$\mathbf{B}^T$ — транспонированная матрица $\mathbf{B}$,

$|\mathbf{B}|$ — определитель $\mathbf{B}$,

$\|\mathbf{T}\|$ — псевдодиагональная матрица, определенная согласно (4.6),

$\mathbf{A}\otimes\mathbf{B}$ — прямое произведение матриц $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$,

$\mathbf{B}^R$ — матрица $\mathbf{B}$, выраженная в виде строки $[b_{11}, b_{12}, \ldots, b_{1\nu}, b_{21}, \ldots, b_{2\nu}, \ldots, b_{\nu\nu}]$,

$\mathbf{B}^C$ — соответствующий столбец, представляющий собой результат транспонирования $\mathbf{B}^R$,

$\mathbf{B}_i^{(m)}$ — произведение последовательных матриц, которое начинается от $\mathbf{B}_i$ и содержит m множителей, т. е. $\prod_{h=i}^{i+m-1}\mathbf{B}_h = \mathbf{B}_i\mathbf{B}_{i+1}\ldots\mathbf{B}_{i+m-1}$.

2. Величины, обозначенные латинскими и готическими буквами

a — персистентная длина,

Å — ангстрем (10^{-8} *см*),

$\mathbf{A}_0$, $\mathbf{A}$ — векторные амплитуды падающего и рассеянного излучения,

A_0, A — абсолютные величины $\mathbf{A}_0$ и $\mathbf{A}$,

A_v, A_h — амплитуды горизонтальной и вертикальной компонент рассеянного излучения,

$\mathbf{A}$ — матрица, составленная из собственных векторов $\mathbf{A}_k$ (столбцов),

A_{jk}, $A_{\zeta\eta}$ и др. — элементы матрицы $\mathbf{A}$,

$\mathbf{B}$ — матрица собственных векторов $\mathbf{B}_k^*$ (строк), нормированных с $\mathbf{A}_k$, т. е. $\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$,

B_{jk}, $B_{\zeta\eta}$ и др. — элементы матрицы $\mathbf{B}$,

B — фотоэластический коэффициент,

c — концентрация (вес/объем),

C_n — характеристическое отношение $\langle r^2\rangle_0/nl^2$ для цепи из n связей,

C_∞ — предельное значение C_n при $n\to\infty$,

$\mathbf{D}$ — матрица статистических весов для взаимодействий первого порядка в диагональной форме,

$\mathcal{E}$, $E\{\varphi\}$, $E(\varphi)$ и т. п. — энергия (на 1 *моль*), энергия конфигурации $\{\varphi\}$, вращательная энергия при угле внутреннего вращения φ и т. п.,

E^0 — барьер вращения,

$\mathbf{E}$, $\mathbf{E}_\nu$ — единичная матрица, единичная матрица порядка ν,

f — растягивающая сила, действующая на полимерную цепь или на полимерную сетку,
f_{II}, f_h — доля единиц в конформации (состоянии) II, доля единиц в спиральной конформации (h),
F — напряженность электрического поля,
g, g^+, g^- — *гош*-конформации, индексы, указывающие на такие конформации,
G (q) — фурье-образ функции W (r),
g_2, g_4, . . ., g_{2p}, . . . — коэффициенты ряда для G (q),
G_{ij} (μ) — фурье-образ функции W ($\mathbf{r}_{ij}$),
$\mathcal{G}_i$ — матрица для связи i, применяемая для построения $\langle M^2\rangle_0$ или $\langle r^2\rangle_0$,
$\mathcal{G}_k^{(\xi)}$ — произведение последовательных матриц $\mathcal{G}$ для k-й повторяющейся единицы, состоящей из ξ связей,
$\mathfrak{G}_i$ — матрица, аналогичная $\mathcal{G}_i$, для связи с независимым потенциалом внутреннего вращения,
$\mathfrak{G}_k^{(\xi)}$ — матрица, аналогичная $\mathcal{G}_k^{(\xi)}$, для последовательности ξ связей k-й повторяющейся единицы при независимом вращении связей в различных единицах,
h, i, j, k — индексы, нумерующие связи или повторяющиеся единицы,
$\tilde{i} = \sqrt{-1}$,
I_0, I (ϑ) — интенсивность падающего излучения и излучения, рассеянного под углом ϑ,
J — вектор-столбец $[1\ 1\ \ldots\ 1]^T$ порядка $\nu \times 1$,
J* — вектор-строка $[1\ 0\ \ldots\ 0]$ порядка $1 \times \nu$,
$\mathcal{J}$ — вектор-столбец $[0\ \ldots\ 0,\ 1]^T \otimes \mathbf{J}$, содержащий последовательность $(\mu - 1)\nu$ нулевых и ν единичных компонент,
$\mathcal{J}^*$ — вектор-строка $[1\ 0\ \ldots\ 0] \otimes \mathbf{J}^*$, содержащий одну единичную компоненту и затем $\mu\nu - 1$ нулевых,
$\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}$ — волновой вектор падающего и рассеянного излучения,
k — индекс, нумерующий k-ю повторяющуюся единицу цепи, k-й атом или k-ю связь (используется вместе с h для пары hk),
k — разность $|j - i|$ номеров j-й и i-й связей, т. е. длина последовательности,
k — постоянная Больцмана,
K_x — константа равновесия конфигурационного перехода (например, перехода спираль — клубок) в цепи из x единиц (гл. 7) или циклизации (приложение Г),
K — молярная константа Керра (гл. 9),
$\mathcal{K}_i$ — матрица для связи i, используемая для получения $\langle M^4\rangle_0$ или $\langle r^4\rangle_0$,
$\mathfrak{K}$ — аналог $\mathcal{K}_i$ для i-й связи цепи с независимыми вращениями (см. $\mathfrak{G}_i$),
l, $\mathbf{l}_i$ — вектор связи,
{**l**} — набор всех векторов связей цепи из n связей в данной конфигурации,
$l = |\mathbf{l}|$ — величина вектора **l**, т. е. длина связи,
$\overline{l^2}$ — квадрат длины связи, усредненный по всем n связям цепи,

$\mathscr{L}(\beta)$ — функция Ланжевена $\mathscr{L}(\beta) = \operatorname{cth}\beta - 1/\beta$,
$\mathscr{L}^*(\gamma) = \beta$ — обратная функция Ланжевена,
L — макроскопическая длина образца (гл. 2),
L — контурная длина модельной цепи Порода — Кратки (гл. 8 и приложение Ж); обычно отождествляется с $r_{\text{макс}}$,
m — разность $|j - i|$ номеров j-й и i-й связей (гл. 9),
m — индекс, обозначающий стереохимическую *мезо*-конфигурацию диады в виниловой полимерной цепи,
$\mathbf{m}_i$ — вектор момента, связанного с i-й связью или группой в частности, дипольный момент связи или группы,
$\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}_i$ — вектор момента молекулы в целом в определенной конфигурации,
$\langle M^2 \rangle$ — средний квадрат величины $|\mathbf{M}|$,
M — молекулярный вес,
M_b — молекулярный вес на одну связь главной цепи,
n — число связей в главной цепи молекулы,
$n_{\xi\eta}$ — число пар связей главной цепи в состояниях ξ и η,
n_t и т. д. — число *транс*-связей и т. д.,
$\tilde{n}$ — показатель преломления,
$p(\varphi_i)$, $p_{\eta;\,i}$ — априорная вероятность того, что i-я связь находится в состоянии внутреннего вращения, определяемом φ_i или η,
$p_{\zeta\eta;\,i}$ — априорная вероятность того, что i — 1-я и i-я связи находятся в состояниях ζ и η соответственно,
$\mathbf{P}$, $\mathbf{P}_i$ — матрица $[p_{\zeta\eta}]$ априорных вероятностей,
$P(\vartheta)$, $P(\mu)$ — функции рассеяния излучения, дающие зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния ϑ или от $\mu = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = (4\pi/\lambda)\sin(\vartheta/2)$,
$\mathscr{P}_i$, $\mathfrak{Q}_i$ — матрицы для связи i, используемые при рассмотрении оптической анизотропии,
$q_{\zeta\eta;\,i}$ — условная вероятность того, что i-я связь будет в состоянии η, если i—1-я связь в состоянии ζ,
$\mathbf{Q}$, $\mathbf{Q}_i$ — матрица $[q_{\zeta\eta}]$ условных вероятностей,
$\mathbf{q}$, q — аргумент фурье-образа $G(\mathbf{q})$ функции $W(\mathbf{r})$,
$\mathbf{r}$, r — вектор длины цепи, т. е. вектор, соединяющий концы цепи в заданной конфигурации, и его абсолютная величина $r = |\mathbf{r}|$,
$\mathbf{r}_{ij}$, r_{ij} — вектор, соединяющий атомы i и j главной цепи, и его абсолютная величина,
$d\mathbf{r}$ — элемент объема (dx, dy, dz) около конца вектора $\mathbf{r}$,
$r_{\text{макс}}$ — значение r для максимально вытянутой конфигурации,
$\langle r^2 \rangle$ — статистикомеханическое среднее от r^2 по всем конфигурациям цепи,
$\langle r^2 \rangle_0$ — то же для невозмущенной цепи,
r — индекс, обозначающий рацемическую стереохимическую конфигурацию диады в цепи винилового полимера,
R — газовая постоянная,
$\mathbf{R}(\tau, \rho)$ — ортогональная матрица вращения на углы τ и ρ вокруг ортогональных осей (см. приложение Б),
$\mathbf{s}_i$, $\mathbf{s}_k$ — вектор, направленный из центра тяжести данной

конфигурации в i-й атом или k-ю единицу цепи,

s — радиус инерции в заданной конфигурации [см. (1.5) и (1.6)],

$\langle s^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle_0$ — квадрат радиуса инерции, усредненный по всем конфигурациям, и то же для невозмущенной цепи,

$\mathcal{S}_i$ — матрица для i-й связи, применяемая для построения $\langle s^2 \rangle_0$,

$\mathfrak{S}_i$ — аналог $\mathcal{S}_i$ для i-й связи цепи с независимым вращением связей,

s, t — индексы декартовых координат,

t — индекс, указывающий тип структурной единицы,

t — *транс*-конформация, индекс, указывающий на такую конформацию,

T — абсолютная температура [°K],

$\mathbf{T}_i$ — преобразование от системы координат $i+1$-й связи (или $i+1$-й виртуальной связи) к системе координат i-й связи (или i-й виртуальной связи), обычно определяемое выражением (1.25),

$\| \mathbf{T}_i \|$ — псевдодиагональное представление матриц преобразования $\mathbf{T}_i(\varphi_\eta)$ для набора поворотно-изомерных состояний η i-й связи [см. (4.6)],

$u_{\zeta\eta;\, i}$ — статистический вес состояния η i-й связи, при условии, что i — 1-я связь находится в состоянии ζ,

$\mathbf{U}_i = [u_{\zeta\eta;\, i}]$ — матрица статистических весов i-й связи,

$v = q^2 \langle r^2 \rangle_0 / 6$ — см. также альтернативные определения (9.19), (9.19′) и (9.19″), применяемые для описания рэлеевского рассеяния излучения,

V — объем,

$\mathbf{V}$ — матрица статистических весов для взаимодействий второго порядка,

$w(x)$, $w(y)$, $w(z)$ — одномерные функции распределения по x, y и z,

$\mathbf{w}$ — матрица вероятностей w_{ab} того, что в марковском сополимере единица типа b будет следовать за единицей типа a,

w_a — доля единиц типа a,

$W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ или $W(\mathbf{r}_{ij})$ — трехмерная функция распределения для вектора $\mathbf{r}_{ij}$,

$W(\mathbf{r})$ — функция распределения для вектора расстояния между концами цепи,

$\mathcal{W}(\rho)$ — функция распределения для $\rho = (3/2\, \langle r^2 \rangle_0)^{1/2}\, \mathbf{r}$,

x, y, z — декартовы компоненты вектора длины цепи,

x, y, z и X, Y, Z — оси декартовых систем координат,

x — число повторяющихся единиц в цепной молекуле,

y_t и т. п. — число связей в последовательности *транс*-связей и т. п.,

z, z_i, z_k — статистические суммы одной связи, i-й связи или k-й структурной единицы в случаях, когда Z цепи в целом можно разбить на множители,

Z — статистическая сумма цепи в целом,

$Z_{\mathbf{f}}$ — статистическая сумма цепи, на которую действует сила $\mathbf{f}$,

$\tilde{Z}_{\mathbf{r}}$ — статистическая сумма цепи, для которой задан вектор $\mathbf{r}$,

$\mathfrak{Z}$ — сумма статистических сумм Z по всем стереохимическим конфигурациям асимметрических центров в виниловой полимерной цепи.

3. Величины, обозначенные греческими буквами

α — тензор оптической поляризуемости молекулы в целом,

$\hat{\alpha}$ — тензор поляризуемости с нулевым следом $\alpha - \bar{\alpha}E_3$,

α_i — *оптическая поляризуемость групп, связанных* с i-й связью главной цепи,

$\bar{\alpha}$ — средняя поляризуемость,

$\Delta\alpha_r = (3/2)(\alpha_r - \bar{\alpha})$ — разность поляризуемостей в направлениях параллельно (α_r) и перпендикулярно вектору длины цепи **r**,

$\Delta\alpha_F$ — разность поляризуемостей в направлениях параллельно и перпендикулярно электрическому полю **F**,

α', α'_i — аналогичные статические поляризуемости,

α, β, ζ, η — индексы поворотных изомеров; кроме того, $\alpha = \cos\theta$, $\beta = \sin\theta$ и $\eta = \langle\cos\varphi\rangle$,

$\beta = \mathscr{L}^*(x/nl)$ или $\beta = \mathscr{L}^*(r/nl)$,

$\boldsymbol{\beta} = \sqrt{3/2}\,(\boldsymbol{\alpha} - \bar{\alpha}E_3)$ (гл. 9),

$\boldsymbol{\gamma}\ (= \boldsymbol{\beta}^C)$ — $\boldsymbol{\beta}$ в форме столбца,

$\gamma^2 = \mathrm{Sp}\,(\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\beta})$,

Γ_ζ — коэффициент в выражении для Z (3.32) в виде полинома по λ_ζ^{n-2},

Γ_2, Γ_4 и т. д. — коэффициенты в разложении $\Delta\alpha_r$ по степеням $\langle r^2\rangle/\langle r^2\rangle_0$ [см. (9.100)],

η, $[\eta]$ — вязкость и характеристическая вязкость,

η, τ, σ, ψ, ω — множители, входящие в элементы матрицы статистических весов **U**,

θ, θ_i — угол, дополнительный по отношению к валентному углу, и то же для i-го атома главной цепи,

ϑ — угол между рассеянным и падающим электромагнитным излучением,

λ_1 и т. д. — собственные значения, в частности для матрицы статистических весов **U**, λ_1 — наибольшее собственное значение,

$\Lambda = \mathrm{diag}\,(\lambda_1, \lambda_2$ и т. д.$)$,

λ — длина волны,

$\boldsymbol{\lambda}$ — тензор градиента смещения (гл. 9) с компонентами λ_x, λ_y, λ_z,

$\boldsymbol{\mu}$ — дипольный момент молекулы,

$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ — разность волновых векторов падающего и рассеянного излучения, $\mu = |\boldsymbol{\mu}| = (4\pi/\lambda)\sin(\vartheta/2)$,

ν — число поворотных изомеров для данной связи,

ν — число цепей в объеме V (гл. 9),

ξ — число связей в повторяющейся единице цепи,

ρ — степень деполяризации,

$\boldsymbol{\rho} = (3/2\,\langle r^2\rangle_0)^{1/2}\,\mathbf{r}$,

φ, φ_i — углы поворота вокруг i-й связи, измеренные в правой системе координат, по отношению к плоской *транс*-конформации,

$\{\varphi\}$ — набор всех поворотов скелетных связей в цепной молекуле,

Φ, Φ_{it} — угол между данной связью или вектором (it), определенным данной связью, и **r** (гл. 9 и приложение 3),

χ, ψ, ω — эйлеровы углы,

ω — угловая частота (гл. 9),

$\Omega_{\{\varphi\}}$ — статистический вес конфигурации $\{\varphi\}$.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрахамс (Abrahams S. S.) 173
Абэ (Abe A.) 13, 149, 152, 153, 156, 160, 161, 237, 356
Александров А. П. 5

Банн (Bann C. W.) 170, 218, 245
Бейтс (Bates T. W.) 168, 170, 171, 172
Бенуа (Benoit H.) 42, 187, 402, 421
Биллмейер (Billmeyer F. W.) 180
Бирштейн Т. М. 6, 7, 10, 14, 60, 92, 112, 115, 125, 157, 192, 218, 235, 236, 243
Бонди (Bondi A.) 150
Борисова Н. П. 151, 235, 236
Брандтс (Brandts J. F.) 316
Брант (Brant D. A.) 13, 135, 150, 273, 301
Браун (Brown J. F., Jr.) 196, 410, 411
Браун (Brown J. K.) 226
Бреслер С. И. 57
Брэгг (Bragg J. K.) 306
Бэк (Bak K.) 187

Ванье (Wannier G. H.) 80
Вильсон (Wilson E. B., Jr.) 201
Вильямс (Williams L. C.) 13, 231
Вингер (Winger R.) 410, 411
Волькенштейн М. В. 6, 7, 10, 14, 42, 57, 151, 331, 388, 402

Гартунг (Hartung H. A.) 410, 411
Гвинн (Gwinn W. F.) 225
Германс (Hermans J. J.) 421
Готлиб Ю. Я. 10, 112, 115, 388
Град (Grad H.) 328
Грюн (Grün F.) 332, 335, 337, 338, 385
Гудмен (Goodman M.) 287
Гут (Guth A.) 5, 332

Дамяшун (Damaschun G.) 194
Дебай (Debye P.) 25, 359, 362, 363, 364, 365, 369
Денбай (Denbigh K. G.) 380
Де Сантис (DeSantis P.) 217
Джеймс (James H. M.) 332
Джекобсон (Jacobson H.) 175, 196, 407, 408, 409
Джерниган (Jernigan R. L.) 13, 14, 90, 96, 97, 98, 101, 126, 142, 144, 160, 161, 163, 164, 166, 328, 345, 376
Доти (Doty P. M.) 311, 421

Зимм (Zimm B. H.) 306, 311
Зубков В. А. 6, 7

Идегучи (Ideguchi Y.) 216
Изинг (Ising E.) 10, 80, 84, 406
Изо (Iso K.) 311
Ирвин (Irwin J.) 331
Ишикава (Ishikawa T.) 392

Камиоло (Camiolo S. M.) 410, 411
Караццоло (Carazzolo G.) 177
Кармайкл (Carmichael J. B.) 410, 411
Карплус (Karplus M.) 67
Кеннон (Cannon C. G.) 281
Кетелаар (Ketelaar J.) 148
Кирквуд (Kirkwood) 148
Кобеко П. П. 5
Кокле (Kokle V.) 180
Коль (Cole R. H.) 273
Коррадини (Corradini P.) 234
Котера (Kotera A.) 187
Коуэн (Cowan P. M.) 297
Крамерс (Kramers H. A.) 80
Кратки (Kratky O.) 9, 297, 343, 344, 345, 350, 353, 362, 419, 420, 421
Кригбаум (Krigbaum W. R.) 58
Кубо (Kubo M.) 176
Кун (Kuhn H.) 332, 335, 337, 338
Кун (Kuhn W.) 5, 8, 9, 26, 31, 332, 335, 337, 338, 351, 385
Курита (Kurita Y.) 176
Курл (Curl R. F., Jr.) 201
Курланд (Kurland R. J.) 201

Лазуркин Ю. С. 5
Ланка (Lanka W. A.) 209
Лапланш (LaPlanche L. A.) 200
Леонард (Leonard W. J.) 166, 167
Леунг (Leung Y. C.) 285, 286
Ликуори (Liquori A. M.) 217, 236, 289
Лифсон (Lifson S.) 10, 112, 115, 125
Лич (Leach S. J.) 270

Мак-Гэвин (McGavin S.) 297
Максвелл (Maxwell J. C.) 20, 21
Мамми (Mammi M.) 177
Марк (Mark J. E.) 5, 13, 14, 188, 190, 212, 214, 215, 287
Марков А. А. 106, 107, 330
Марш (Marsh R. E.) 285, 286
Маршаль (Marchal J.) 187
Мейган (Meighan R. M.) 273
Мидзусима (Mizushima S.) 194
Миллер (Miller W. G.) 13, 135, 301
Миязава (Miyazawa T.) 216
Моран (Moran P. A. P.) 329
Морокума (Morokuma K.) 67

Нагаи (Nagai K.) 10, 14, 112, 115, 125, 163, 326, 327, 328, 329, 388, 392, 414, 427

Натта (Natta G.) 234
Немети (Nèmethy G.) 270

Ока (Oka S.) 402

Парр (Parr R. G.) 67
Педерсен (Pedersen L.) 67
Пейс (Pace E. L.) 168
Плауш (Plaush A. C.) 168
Полинг (Pauling L.) 66
Пород (Porod G.) 9, 31, 297, 343, 344, 345, 350, 353, 362, 419, 420, 421
Птицын О. Б. 7, 10, 14, 42, 57, 60, 92, 112, 115, 125, 157, 192, 217, 218, 243, 402

Рамакришнан (Ramakrishnan C.) 270
Рамачандран (Ramachandran G. N.) 268, 269, 270, 271, 281
Роджерс (Rogers M. T.) 200
Роэ (Roe R. J.) 58
Рэлей (Rayleigh, Lord) 8, 330, 331, 343, 418

Сасисекаран (Sasisekharan V.) 266, 267, 285
Семлиен (Semlyen J. A.) 13, 173, 174, 182, 411
Симаноучи (Shimanouchi T.) 194
Скотт (Scott D. W.) 149, 151, 154, 225, 280
Слетер (Slater) 148
Слусарчук (Slusarczuk G. M. J.) 196, 410, 411
Соколова Е. А. 192, 218
Стейнберг (Steinberg I. Z.) 297

Тадокоро (Tadokoro H.) 177, 186
Томас (Thomas J. R.) 225
Тонелли (Tonelli A. E.) 13, 251, 252
Трелоар (Treloar L. R. G.) 331, 332, 418

Ульман (Ullman R.) 421
Учида (Uchida T.) 176, 187

Фиксман (Fixman M.) 354
Флори (Flory P. J.) 5, 6, 7, 14, 90, 97, 98, 101, 126, 135, 160, 161, 163, 164, 166, 182, 193, 235, 273, 289, 301
Френкель Я. И. 57

Хаггинс (Huggins M. L.) 177
Хауэллс (Howells E. R.) 170
Хейман (Hayman H. J. G.) 165, 167
Хейне (Heine S.) 421
Хилл (Hill T. L.) 13
Холл (Hall P.) 331
Холмс (Holmes D. R.) 218, 245
Хуве (Hoeve C. A. J.) 13, 112, 115, 125

Чандрасекар (Chandrasekhar S.) 330
Чен (Tchen C. M.) 329

Шаронов Ю. А. 217
Шеллман (Schellman C.) 316
Шеппард (Sheppard N.) 226
Шерага (Scheraga H. A.) 149, 151, 154, 270, 280
Шиммель (Schimmel P. R.) 13, 285, 289, 290
Штаудингер (Schtaudinger) 5
Штокмайер (Stockmayer W. H.) 168, 170, 171, 172, 175, 407, 408, 409
Штраусс (Strauss U. P.) 198

Эйринг (Eyring H.) 31
Элиезер (Eliezer I.) 165, 167
Эрридж (Arridge R. G. C.) 281

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Амидная группа 199—201, 265
— — дипольный момент 201
Аминокислотные остатки 264, 265, 270
Априорная вероятность см. Вероятность конформации
Асимметрические цепи см. Виниловые цепи и Полипептиды
Атактические цепи 54, 55, 57, 59, 221, 253—255
Атомы главной цепи, нумерация 17

Белки 270, 313—320
н-Бутан 65, 68, 69, 71, 151—153

Валентно-оптическая схема 374
Вектор длины цепи 18
— — — распределение 20, 325; см. также Функция распределения
— — — — гауссово приближение 20, 323, 327
— — — — для реальных цепей 350, 351
— — — — — свободно-сочлененной цепи 330, 332, 351, 416
— — — — моменты 327, 342
— — — — фурье-образ 325
Векторы связей 17, 33, 35, 36
Вероятность конфигурации априорная 87, 88
— — для полиметиленовых цепей 96—98
— — — полиоксиметилена 100
— — отличие от статистического веса 87
— — средняя априорная 89—91
— — температурные коэффициенты 90, 91
— — условная 87
Взаимодействия второго порядка 157, 158
— — — в виниловых цепях 228, 230, 231
— первого порядка 157—159
— — — в виниловых цепях 224, 225, 228
Виниловые цепи 57, 215, 216, 221, 223, 224, 233, 238, 240, 241, 243
Второй момент вектора длины цепи 22, 121, 123, 125, 243
Вязкость характеристическая 50

Двойное лучепреломление при деформации 381, 382, 387, 392
— — — — закон Брюстера 387
— — электрическое 60, 392
Дебая формула 359, 363—365

Деполяризация рассеянного света 369, 370, 373—375, 377, 380
Дибром-*н*-алканы (α, ω) 167
2,3-Диметилбутан, конформеры 226
2,4-Диметилпентан, конформационная энергия 235, 237
Дипольные взаимодействия см. Кулоновские взаимодействия
— моменты амидов 201
— — α,ω-дибром-*н*-алканов 167
— — α,ω-дигидроперфторалканов 171
— — полиамидов 204
— — полиоксиметиленов 176
— — полиоксиэтиленов 181, 183—187
— — полипептидов 295
— — эфиров 201, 284
Дихроичное отношение 392

Изотактические цепи 54, 55, 59, 222, 223, 229, 233, 235, 241, 242, 245—248

Керра константа 395, 396
— эффект 392
Конфигурационная статистика, немарковский характер 104; см. также Вероятности конфигураций
— статистическая сумма см. Статистическая сумма (конфигурационная)
— энергия 37, 38, 75
Конфигурация 15—19, 26—29
— пространственное распределение 19—22, 45, 323
Конформации связи, средние 87; см. также Вероятность конфигурации
Конформационная энергия 75; см. также Конфигурационная энергия
— — *н*-алканов 148, 149
— — *н*-бутана 150, 152
— — методы оценки 146—148, 271, 272
— — *н*-пентана 153
— — полипептидов 271—288
Конформация 15, 29
— преимущественная 44, 45
Корреляции между вращениями соседних связей 33
— — направлениями пары связей 23, 33, 46
Кулоновские взаимодействия 168, 176, 182, 187, 197, 273, 274, 277, 293

Лагранжа теорема 19, 398

Макроциклизация см. Циклизация
Матрицы преобразования 34—36, 400—405

Мезо-пара (диада) 223
— матрица 239, 240
Моменты распределения 22, 330, 342, 343; см. также Второй момент, Четвертый момент, Шестой момент и Радиус инерции
Монте-Карло метод 137, 249—255

Невозмущенное состояние 24, 26, 48, 49, 50, 53
Независимые потенциалы внутреннего вращения 40—42, 72, 129, 142

Остаток L-аланина 269, 277—279, 287, 292; см. также Поли-L-аланин
— — в сополимерах 299, 300, 302
— глицина 274, 275, 292 (см. также Полиглицин)
— молочной кислоты 281—284, 292, 296; см. также Поли-L-молочная кислота
— L-пролина 284—289

н-Пентан 69, 73, 74, 153, 154, 161, 162, 247
Пептидная единица 265—268; см. также Полипептиды
Переходы поли-L-пролин I ⇄ II 285, 302, 303
— спираль — клубок 302, 303, 306, 307, 312
— — в белках 313—315
— — в полинуклеотидах 313
Персистентная длина 126, 419, 420
Перфтор-*н*-алканы 167—171
н-Перфторбутан 168—170
Поворотно-изомерное приближение 68, 70—72, 108
Поли-DL-аланин 300—302, 348
Поли-L-аланин 269, 294, 295, 302
Полиамиды 199, 202, 204, 207
Полибутадиен 209—215
Поливинилацетат 53, 54
Поливиниловый спирт 231
Полигексаметиленадипамид 56
Полиглицин 294, 296
Полидиметилсилоксан (ПДМС) 16, 32, 53, 56, 191, 193—196
— циклизация 409—411
Полиизобутилен 54, 59, 215—218
Полиизопрен *цис-* и *транс-* 209—215
Полиизопропилакрилат 53, 55
Полимерная сера 173—175
Полимерный селен 173, 175
Полиметиленовая цепь 16, 28, 54; 72, 159, 160, 162—165, 377, 378; см. также *н*-Бутан и *н*-Пентан
Полиметилметакрилат 53, 55
Поли-L-молочная кислота 266, 294, 296
Полинуклеотиды 313
Полиоксиметилен (ПОМ) 100, 101, 103, 104, 175—181
Полиоксиэтилен (ПОЭ) 55, 59, 181, 182, 184—186
Полипептиды 30, 56, 266—268, 270—273, 279, 285, 294, 297
— сополимеры 298, 301
Поли-L-пролин 285, 288—290, 293, 294, 297, 302, 303, 305
Полипропилен 54, 235, 236
Полистирол 53, 54, 59
Политетраметиленоксид ($ПОМ_4$) 188—190
Политетрафторэтилен (ПТФЭ) 167, 168, 170—173
Политриметиленоксид ($ПОМ_3$) 188—190
Полифосфоратная цепь (ПФ) 56, 196—199
Полиэтилен см. Полиметилен
Полиэтилентерефталат 207, 208
Полиэфиры 199, 208; см. также Поли-L-молочная кислота
Поляризуемость оптическая 369, 370, 372, 374, 392, 393
— — валентно-оптическая схема 374
— статическая 392, 393
Порода — Кратки цепь 297, 344, 345, 349, 350, 419—421
Потенциалы внутреннего вращения 42, 43, 46, 62—68, 72—74, 146, 147, 150
Производящая матрица 119, 120
— — неприводимость 121
Простые цепи 38, 40, 123, 125
Прямое произведение матриц 113, 114

Радиус инерции 18, 25, 31, 39, 42, 129, 295, 354
Рамачандрана диаграммы см. Стерические карты
Рассеяние излучения 356—360, 362, 363, 365
— — гибкими цепями 360
— — деполяризация см. Деполяризация рассеянного света
— — молекулярное 363
— — субмолекулярное 368
Рацемическая пара (диада) 223
— — матрица 239, 240
Рэлея распределение для свободно-сочлененной цепи 330

Свободно-сочлененная цепь 24, 25
— — приближенная функция распределения 332

Свободно-сочлененная цепь, точная функция распределения 330, 331
— — характеристическое отношение 25
— — эквивалентная 26, 163, 343
Синдиотактические цепи 57, 222, 232, 233, 242, 245, 247
Системы координат для связей цепи 34, 291
Сополимеры 85, 133, 136, 298—302
— случайные 133, 134
— марковские 133, 135
α-Спираль 269, 271, 279, 288, 303, 305, 308
— в белках 313, 314
Спиральные последовательности в изотактических виниловых цепях 234, 253, 254
— — в цепях полиоксиметилена 103, 180
Статистико-термодинамические соотношения 323, 325
Статистическая сумма (конфигурационная) 23, 84—86, 323
— — для *н*-бутана 71
— — — виниловых цепей 238, 240, 241
— — — равновесных стереохимических конфигураций 255, 256
— — — цепей из одинаковых структурных единиц 82
— — — — с взаимозависимыми трехкратными потенциалами 86
— — — цепи с независимыми вращениями 72, 84
Статистические веса 76, 77, 87, 95
— — для полиметиленовых цепей 155, 157
— — матрица 78, 158
Статистический клубок 30, 44
Стереохимическое равновесие 255, 261, 262
Стерические карты 266, 269, 270, 280, 281

Θ-Точка 48, 49, 52

Углы внутреннего вращения 28, 29

Функция распределения 332, 338; см. также Вектор длины цепи, распределение
— рассеяния 359, 360, 368
Фурье интегральная теорема 327, 330
Фурье-образ функции распределения 325, 329, 360, 363

Характеристическое отношение 25, 41, 52, 122
— — для виниловых цепей 245
— — — модельных цепей 343
— — — полиметиленовых цепей 54, 159—164
— — — сополипептидов 298—301
— — зависимость от длины цепи 162, 163, 185, 186, 194, 195, 294, 295
— — концевые эффекты 163
— — экспериментальные значения 53—57

Цепь случайных блужданий см. Свободно-сочлененная цепь
— со свободным вращением 30—32, 40
— — — — характеристическое отношение 31, 293, 294
Циклизация 407—411
— полидиметилсилоксана 196
— полимерной серы 175

Четвертый момент вектора **r** (или **M**) 137, 142
— — для полиметиленовых цепей 164, 165
— — — различных моделей 345—347

Шестой момент **r** 348

Эквивалентная свободно-сочлененная цепь 26, 163, 343
Эрмита полиномы 413, 414
Эфирная группа 199—201, 207, 282
— — дипольные моменты 201, 284
Эффективные (виртуальные) связи 36, 207, 213, 265, 965
Эффект исключенного объема 46—48, 50

Оглавление

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие автора к русскому изданию 7
Предисловие автора 8

Глава 1. Анализ пространственных конфигураций цепных молекул и исследование упрощенных модельных цепей 15

§ 1. Определение конфигурации цепной молекулы . . . 16
§ 2. Пространственные распределения 19
§ 3. Моменты распределения 22
§ 4. Невозмущенное состояние 24
§ 5. Свободно-сочлененная цепь 24
§ 6. Конфигурации цепей с фиксированными длинами связей и валентными углами 26
§ 7. Цепь со свободным вращением 30
§ 8. Корреляция соседей в реальных цепях и геометрическая взаимозависимость векторов связей 33
§ 9. Цепи с разделяемыми конфигурационными энергиями 37
§ 10. Цепи с фиксированными валентными углами и независимыми потенциалами внутреннего вращения связей 40

Литература 43

Глава 2. Клубкообразные конфигурации и их экспериментальная характеристика 44

§ 1. Преимущественная конформация и статистический клубок 44
§ 2. Взаимодействия дальнего порядка: эффект исключенного объема 46
§ 3. Экспериментальное определение невозмущенных размеров цепных молекул 50
§ 4. Температурные коэффициенты невозмущенных размеров макромолекул 57
§ 5. Другие методы характеристики клубкообразных конфигураций 58

Литература 60

Глава 3. Конфигурационная статистика цепных молекул с взаимозависимыми потенциалами внутреннего вращения 62

§ 1. Потенциалы внутреннего вращения связей в простых молекулах 63
§ 2. Поворотно-изомерное приближение 68
§ 3. Матрица статистических весов для взаимозависимых связей 74
§ 4. Конфигурационная статистическая сумма: общие формулировки 80
§ 5. Конфигурационная статистическая сумма для цепей с взаимозависимыми трехкратными потенциалами . . 86
§ 6. Средние конформации связи 87
§ 7. Некоторые примеры применения 94
§ 8. Условные вероятности и немарковский характер конфигурационной статистики 104
§ 9. Заключительные замечания 108

Литература 108

Глава 4. Моменты цепных молекул 110

§ 1. Усредненные произведения матриц преобразования 110
§ 2. Средние квадраты моментов 115
§ 3. Вторые моменты для простых цепей бесконечной длины 123
§ 4. Персистентная длина 126
§ 5. Средний квадрат радиуса инерции 126
§ 6. Цепи с независимыми потенциалами внутреннего вращения 129
§ 7. Случайные и марковские сополимеры 133
§ 8. Четвертый момент вектора M 137
Литература 144

Глава 5. Симметричные цепи 145

§ 1. Методы оценки конформационных энергий 146
§ 2. Конформационные энергии *н*-алканов 148
§ 3. Статистические веса для полиметиленовых цепей . . . 155
§ 4. Результаты расчетов полиметиленовых цепей 159
§ 5. Политетрафторэтилен и его олигомеры 167
§ 6. Полимерные сера и селен 173
§ 7. Полиоксиметилен 175
§ 8. Полиоксиэтилен 181
§ 9. Высшие полиоксиалканы 188
§ 10. Полидиметилсилоксан 191
§ 11. Полифосфатная цепь 196
§ 12. Полиамиды и полиэфиры 199
§ 13. 1,4-полимеры бутадиена и изопрена 209
§ 14. Полиизобутилен и его аналоги 215
Литература 218

Глава 6. Асимметричные виниловые цепи 221

§ 1. Стереохимические конфигурации 221
§ 2. Взаимодействия первого порядка 224
§ 3. Взаимодействия второго порядка 228
§ 4. Матрицы статистических весов и предпочтительные конформации 232
§ 5. Соотношения симметрии и статистическая сумма . . . 239
§ 6. Моменты виниловых цепей 243
§ 7. Стереорегулярные цепи 245
§ 8. Средние размеры нестереорегулярных цепей 248
§ 9. Равновесные стереохимические конфигурации 255
Литература 262

Глава 7. Полипептиды, белки и их аналоги 264

§ 1. Стерические карты полипептидов 266
§ 2. Конформационные энергии полипептидов 271
§ 3. Статистика клубкообразных цепей гомополимеров 290
§ 4. Средние размеры сополипептидов 298
§ 5. Кооперативные конформационные перестройки: переходы спираль — клубок 302
§ 6. Конфигурационные переходы в белках 313
Литература 320

Глава 8. Статистическое распределение конфигураций 323
§ 1. Статистико-термодинамические соотношения для цепных молекул 323
§ 2. Распределение вектора длины цепи и его фурье-образ 325
§ 3. Свободно-сочлененная цепь: строгое рассмотрение . . 329
§ 4. Приближенные функции распределения для свободно-сочлененной цепи 332
§ 5. Моменты распределения для различных гипотетических и реальных цепей 342
§ 6. Распределение вектора длины цепи для реальных цепей 350
§ 7. Моменты радиуса инерции и их статистическое распределение 354
Литература 355

Глава 9. Оптические свойства и рассеяние излучения 356
§ 1. Рассеяние излучения: зависимость от угла и длины волны 357
§ 2. Деполяризация при рассеянии света 369
§ 3. Двойное лучепреломление при растяжении аморфных полимеров 381
§ 4. Электрическое двойное лучепреломление полимерных цепей; эффект Керра 392
Литература 396

Приложение А. Теорема Лагранжа 398
Литература 399

Приложение Б. Матрица преобразования T_i, связывающая системы координат соседних связей главной цепи, и диагонализация ее среднего значения в случае независимых потенциалов внутреннего вращения 400
Литература 405

Приложение В. Альтернативное представление конфигурационной статистической суммы 406
Литература 406

Приложение Г. Равновесие макроциклизации 407
Литература 412

Приложение Д. Разложение функции распределения вектора длины цепи по полиномам Эрмита 413
Литература 415

Приложение Е. Распределение вектора длины цепи для свободно-сочлененных цепей 416
Литература 418

Приложение Ж. Цепь Порода—Кратки 419
Литература 422

Приложение З. Средняя ориентация некоторого вектора в цепи при фиксированном векторе ее длины r 423
Литература 427

Основные обозначения 428
Именной указатель 433
Предметный указатель 435